



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Bauru



Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Bruna de Oliveira Pinto

DESENVOLVIMENTO DA LIGA Ti-(10-x)Al-xV ($x = 0, 2$ e $4\%p.$) PARA USO EM PRÓTESES DE JOELHO

BAURU

2023

Seção Técnica de Pós Graduação FC

Av. Engº Luiz Edmundo Carrijo Coube, nº 14-01 - Vargem Limpa, Bauru-SP CEP: 17033-360
Fone: (14) 3103-6077 Fax: (14) 3103-6177 email: pgfc@fc.unesp.br

Bruna de Oliveira Pinto

**DESENVOLVIMENTO DA LIGA Ti-(10-x)Al-xV (x = 0, 2 e 4%p.) PARA USO EM
PRÓTESES DE JOELHO**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração em Biomateriais, sob orientação do Prof. Dr. Diego Rafael Nespeque Côrrea e Coorientação do Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini.

Bauru

2023

PINTO, BRUNA DE OLIVEIRA.

Desenvolvimento da liga $Ti-(10-x)Al-xV$ ($x = 0, 2$ e 4% p) para uso em próteses de joelho/Bruna de Oliveira Pinto, 2023

77 f. : il. CDROM

Orientador: Diego Rafael Nespeque Corrêa

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências, Bauru, 2023

1. Ligas de titânio. 2. Biomateriais. 3. Próteses. I. Universidade Estadual Paulista.

FOLHA DE APROVAÇÃO



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru



ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE BRUNA DE OLIVEIRA PINTO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 03 dias do mês de abril do ano de 2023, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de BRUNA DE OLIVEIRA PINTO, intitulada **Desenvolvimento da liga $Ti-(10-x)Al-xV$ ($x = 0, 2$ e 4% p.) para uso em joelho monocêntrico na amputação transfemoral**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. DIEGO RAFAEL NESPEQUE CORRÊA (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física e Meteorologia / Faculdade de Ciências - Unesp/Câmpus de Bauru, Prof. Dr. CARLOS NELSON ELIAS (Participação Virtual) do(a) Departamento de Ciência dos Materiais / Instituto Militar de Engenharia, Prof^ª Dr^ª ALESSANDRA CREMASCO (Participação Virtual) do(a) Faculdade de Ciências Aplicadas / Universidade Estadual de Campinas. Após a exposição pela mestranda e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final: Aprovada . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. DIEGO RAFAEL NESPEQUE CORRÊA

Documento assinado digitalmente



DIEGO RAFAEL NESPEQUE CORREA
Data: 03/04/2023 16:15:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Ao meus pais, não sei o que seria de mim sem vocês.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela permissão de chegar até aqui e pelo entendimento.

Aos meus pais, Irai e José, meus verdadeiros amigos e companheiros dessa jornada chamada vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Diego Rafael Nespeque Corrêa, um verdadeiro anjo, me ensinou com paciência, com grandes instruções que vou levar por toda vida.

Ao Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini por ter me acolhido e confiança em me receber no seu laboratório de pesquisa, ofertando a grande chance de chegar a Pós-graduação.

Aos meus colegas de laboratório, em destaque minha amiga Jhuliane Elen Torrento que com toda dedicação me ensinou meus primeiros passos.

À Profa. Dra. Marília Afonso Rabelo Buzalaf pela colaboração na utilização do Microdurômetro na Universidade de São Paulo (USP). Aos professores da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes na colaboração com as medidas de difração de raios X, Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho e sua aluna Me. Adriana Alencar Santos nas medidas de microscopia confocal e ensaios de corrosão, Prof. Dr. Carlos Alberto Fonzar Pintão e seu aluno Enzo Lewin Galindo na colaboração de ensaios de tribocorrosão.

Aos técnicos de laboratórios, Sr. Wilians Govedise pelo apoio técnico para manutenção do forno de fusão, Professor Oscar Balancin e Sr. Rover Belo pelo processo de laminação à quente realizado Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Sr. Hamilton do Departamento de Engenharia (UNESP) ao disponibilizar agenda no equipamento de microdureza.

Agradeço especialmente aos membros da banca por contribuir para meu projeto de pesquisa. Por fim, agradeço à CAPES pela bolsa de mestrado concedida, as parcerias com Universidade Virtual Estadual de São Paulo (UNIVESP), Departamento de Engenharia, Departamento de Física e ao Edital PROGRAD.

“Agradeçam a Jeová, pois ele é bom; O seu amor leal dura para sempre.”

Sal 136:1

PINTO, B.O. **Desenvolvimento da liga Ti-(10-x)Al-xV (x=0, 2 e 4%p.) para uso em próteses de joelho.** 2023. 77 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais), UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2023.

RESUMO

Os biomateriais de forma geral são materiais biocompatíveis usados na reparação, substituição, reconstrução ou auxílio de uma parte do corpo humano. Conforme suas particularidades eles representam no cenário atual uma categoria especial de materiais, tendo como duas características essenciais: biocompatibilidade e biofuncionalidade. As próteses são uma categoria importante dos biomateriais, sendo usados na modificação de partes do corpo de pessoas que passaram por algum tipo de amputação. Assim, algumas características físicas, estruturais, eletroquímicas e mecânicas são importantes a considerar, para uma melhor adaptação de uso, como o peso. A multidisciplinaridade e a intervenção psicossocial dessa área é latente, visto que a reabilitação dos pacientes exige uma análise profunda dos aspectos clínicos, sociais, emocionais, funcionais e físicos causados principalmente pela incapacidade física maturada de nível transfemoral, habitualmente em idosos do sexo masculino, referente a doenças degenerativas e acidentes. Dessa forma, o titânio comercialmente puro e as ligas do sistema ternário Ti-Al-V são alguns exemplos de potenciais candidatos na área biomédica, visto que a liga Ti-6Al-4V é a forma mais utilizada do titânio mundialmente, possuindo um melhor conjunto de propriedades mecânicas comparados as ligas de Cr-Ni-Mo, tradicionalmente usados em próteses de joelho. Este estudo teve por objetivo produzir e caracterizar ligas de Ti-(10-x)Al-xV ($x = 0, 2$ e 4%p.), em termos de menor valor densidade, maior módulo de elasticidade e microdureza Vickers, resistência a longo prazo em ações de corrosão e tribocorrosão. Os resultados mostraram que a liga Ti-10Al apresentou características favoráveis de composição, estrutura, microestrutura, microdureza, módulo de elasticidade, amortecimento, corrosão e tribocorrosão, sobretudo após o tratamento térmico de solubilização o alumínio combinou sua baixa densidade e sua microestrutura fina do tipo α ao titânio para possível aplicação em próteses de joelho.

Palavras-chave: Prótese de joelho; ligas de titânio; propriedades mecânicas; corrosão; tribocorrosão.

PINTO, B.O. **Development of Ti-(10-x)Al-xV (x=0,2, and 4% wt%) alloys for use in knee prostheses.** 2023. 77 p. Dissertation (Master in Science and Technology of Materials), UNESP, School of Sciences, Bauru, 2023.

ABSTRACT

Biomaterials, in general, are biocompatible materials used in the repair, replacement, reconstruction, or aid of a part of the human body. According to their particularities, they represent in the current scenario a particular category of materials having two essential characteristics: biocompatibility and functionality. Prostheses are an essential category of biomaterials used to modify body parts of people who have undergone some amputation. Thus, some physical, structural, electrochemical, and mechanical characteristics, such as weight, are essential to consider for better use adaptation. The multidisciplinary and psychosocial intervention of this area is latent since the rehabilitation of patients requires a deep analysis of the clinical, social, emotional, functional, and physical aspects caused mainly by the matured physical disability of transfemoral level, usually in elderly males, referring to degenerative diseases and accidents. Thus, commercially pure titanium and the alloys of the Ti-Al-V ternary system are some examples of potential candidates in the biomedical area since the Ti-6Al-4V alloy is the most widely used form of titanium worldwide, having a better set of mechanical properties compared to Cr-Ni-Mo alloys, traditionally used in knee prostheses. This study aimed to produce and characterize Ti-(10-x) Al-xV alloys (x = 0, 2 and 4%p.) in terms of lower density value, higher modulus of elasticity, and Vickers microhardness, long-term resistance in corrosion and tribocorrosion actions. The results showed that the Ti-10Al alloy presented favorable characteristics of composition, structure, microstructure, microhardness, modulus of elasticity, damping, corrosion, and tribocorrosion, especially after the heat treatment of solubilization the aluminum combined its low density and its fine microstructure of type α to titanium for possible application in knee prostheses.

Keywords: Knee prosthesis; titanium alloys; mechanical properties; corrosion; tribocorrosion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Comprimento da passada ou ciclo da marcha	15
Figura 2 - Ciclo da marcha	16
Figura 3 – Joelhos protéticos	18
Figura 4 – Articulações modulares	19
Figura 5 – Próteses para membros inferiores	21
Figura 6 – Níveis de amputação dos membros inferiores	22
Figura 7 - Liner	23
Figura 8 - Componentes essenciais de uma prótese transfemoral	24
Figura 9 - Modelo de cinta	25
Figura 10 - Válvula de sucção	25
Figura 11 - Estruturas cristalina do titânio	30
Figura 12 - Efeito de elementos de liga na transformação de fase do titânio	30
Figura 13 - Efeito de elementos de liga na liga Ti-6Al-4V	32
Figura 14 - Diagrama geral de processamento	37
Figura 15 – Fotografia dos precursores	37
Figura 16 – Fusão	38
Figura 17 – Forno túnel	39
Figura 18 – Amostras após laminação à quente e decapagem química	39
Figura 19 – Forno túnel com tubo de quartzo resfriado à água	40
Figura 20 – Balança analítica para cálculo densidade	40
Figura 21 – Embutimento	41
Figura 22 – Microscópio Óptico	41
Figura 23 – Microscópio Eletrônico de Varredura	42
Figura 24 – Difratorômetro de raios X	43
Figura 25 – Microdurômetro	43
Figura 26 – Módulo elasticidade	44
Figura 27 – Dimensões da amostra	44
Figura 28 – Ensaio de corrosão	45
Figura 29 – Ensaio de tribocorrosão	46
Figura 30 – Confocal	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quantidade de precursores para lingote de 30g	38
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ag	Prata
Ag/Cl	Cloreto de prata
Al	Alumínio
ASTM	American Society for Testing and Materials
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
Co	Cobalto
Cr	Cromo
COF	Coefficient of Friction
Cu	Cobre
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
Fe	Ferro
HCP	Hexagonal Compacta
Mg	Manganês
Mn	Magnésio
Mo	Molibdênio
MS	Ministério da Saúde
NaCl	Cloreto de sódio
Ni	Níquel
OCP	Open Circuit Potential
ONU	Organização das Nações Unidas
p.	Peso
Pt	Platina
RA	Roughness Average
RMS	Root Mean Square
Si	Silício
SUS	Sistema Único de Saúde
TAFEL	Polarization Curves
Ti	Titânio
Ti-Cp	Titânio comercialmente puro
V	Vanádio

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Fase alfa
α'	Fase martensítica hexagonal
α''	Fase martensítica ortorrômbica
β	Fase beta
ω	Fase ômega

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 Históricos de amputações	14
1.1.1 Ciclo da marcha e modelos de joelho	15
1.1.2 Amputação em idosos	19
1.2 Próteses para membros inferiores	20
1.2.2 Amputação transfemoral	22
1.2.2.2 Partes das próteses transfemorais	23
1.3 Materiais dos componentes protéticos	26
1.4 Biomateriais metálicos	27
1.5 Titânio e suas ligas	28
1.5.5 Estrutura cristalina do titânio	30
1.5.5.5 Microestruturas das ligas de titânio	31
1.5.5.5.5 Fases metaestáveis	33
1.6 Ensaios Eletroquímicos.....	34
 2. OBJETIVOS	 36
2.1 Objetivo geral	36
2.2 Objetivos específicos	36
 3. MATERIAIS E METODOLOGIA	 37
 4. ARTIGO	 47
 5. DISCUSSÃO	 63
 6. CONCLUSÕES	 64
 7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	 66
 REFERÊNCIAS	 67
APÊNDICE	73

1.INTRODUÇÃO

As pessoas com deficiência se organizaram como movimento social para retirar essa imagem negativa de exclusão, foram adotadas como “pessoas com necessidades especiais”, mas esse movimento luta não por ser especial, mas sim pelos direitos e as barreiras sociais de se exercer como cidadão (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2013).

A sociedade, por lei deve resolver e oferecer condições para que essas pessoas sejam inseridas na habilitação e reabilitação, não somente elas, mas também seus familiares, para que dentro da comunidade seja respeitada qualquer diferença (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2013).

A Lei nº 13.146, de 06 de julho de 2015 instituída pela Lei Brasileira de Inclusão da pessoa com Deficiência “Art. 1º [...] destinada a assegurar e a promover, em condições de igualdade, o exercício dos direitos e das liberdades fundamentais por pessoa com deficiência, visando à sua inclusão social e cidadania” (BRASIL, 2015).

Dados estatísticos levantados pelo SUS no ano de 2011, afirmam que 85% das amputações no Brasil ocorrem nos membros inferiores ocasionada nomeadamente por doenças vasculares e diabetes (BARBIN, 2017).

O joelho representa uma parte significativa na prótese em função de ser a maior articulação do corpo, realiza a função de dobradiça permitindo a locomoção, responsável também por quase 70% sustentação do peso corporal e dissipação de cargas (GZH, 2010).

Na convenção da ONU de 2007 após assumir o compromisso com Objetivos de Desenvolvimento Sustentável herdeiros do Objetivos de Desenvolvimento do Milênio, o Brasil assumiu o compromisso com a Agenda 2030 juntamente com outros noventa e três países, no qual consiste em um plano colaborativo com 17 objetivos (NAÇÕES UNIDAS, 2015). Iniciou-se então um projeto de lei que suplantou outras legislações, no qual a deficiência deixa de ser vista somente pela condição e sim o que limita o direito de a pessoa exercer a cidadania com respeito, igualdade e acessibilidade, incluindo barreiras sociais e ambientais incapacitantes (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2020).

Logo, a Organização Mundial da Saúde começou a produção do Relatório Mundial sobre a Deficiência, com finalidade de contribuir com a implementação dos compromissos adquiridos, os participantes comprometem-se a apresentar relatórios, coleta de dados e implementação de políticas indispensáveis à colaboração internacional vista ao “Comitê sobre os Direitos das Pessoas com Deficiência” (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2013).

Pensando na justificativa do trabalho, o impacto social global e os elevados índices de mortalidade em pessoas amputadas, estudos na área necessitam de um enfoque multidisciplinar, em especial no conhecimento da relação estrutura/propriedades dos principais biomateriais metálicos (ROLIM *et al.*, 2015). Levando em consideração a liga de titânio mais produzida no mundo, a liga Ti-6Al-4V é utilizada na fabricação de dispositivos protéticos em razão de suas características mecânicas e físicas resultantes no conforto para o portador (BAUER, 2007).

1.1 Histórico de amputações

Segundo o Instituto Nacional do Seguro Social (2017, p. 10), “amputação: pode ser definido como a ausência completa ou parcial de um membro, podendo ser decorrente de trauma, procedimento cirúrgico ou má formação apendicular.” Refere a uma das cirurgias mais antigas da história da medicina e como não havia medicamentos e técnicas cirúrgicas suficientes para a época, se optava em retirar o membro para poupar a vida, onde era retirada a parte da lesão rapidamente do início até a extremidade sem uso de anestesia (BARBIN, 2017). Existem relatos de achados em escavações arqueológicas desses membros amputados, um dos mais antigos é de um esqueleto feminino, onde a prótese foi adaptada por um pé de cabra (RIBEIRO, 2018).

Hipócrates, conhecido como o pai da medicina, têm as primeiras menções sobre a técnica de amputação onde a parte restante do membro amputado era mergulhada em óleo fervente para interromper o sangramento com alto nível de mortalidade. Esse processo demorava na cicatrização e deformação do coto, além de dificultar a ação de protetização que era feita principalmente em madeira e couro (BARBIN, 2017).

Perdurante o século XV, um cirurgião francês Ambroise Paré avançou nos procedimentos nas operações de amputações, a título de exemplo na contenção do sangramento e ligação dos vasos sanguíneos usados até os dias de hoje (BARBIN, 2017).

A primeira tentativa de protetização foi relatada por Heródotos, com um prisioneiro que amputou o próprio pé para escapar da condenação de morte, onde após a fuga das correntes, confeccionou um pé de madeira (PEDRINELLI, 2004 apud BARBIN 2017).

Contudo, o avanço das novas técnicas cirúrgicas das amputações e o desenvolvimento do operatório e evolução dos materiais nas confecções de órteses e próteses se deram a partir do século XX, durante o período das grandes guerras (BARBIN, 2017).

Os efeitos danosos das armas motivaram os governos no compromisso em acompanhar seus soldados, passando assim a desenvolver esses dispositivos em processos industriais, estudando melhores técnicas em amputações, preservação do coto e confecções de próteses o que possibilitou maiores adaptações ao membro residual (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2019).

Os cirurgiões perceberam que, quanto maior e preservado o coto, mais rápida era a recuperação do paciente, pois o coto se tornava mais adaptável para a prótese, e o braço de alavanca durante a marcha era maior, facilitando a deambulação com o uso de prótese (BARBIN, 2017, p. 15).

Em especial, os implantes de joelho no início de seu desenvolvimento não eram articulados, mas sim fixos, sem movimento, e desenvolvidos em madeira, o que dificultava bastante quando era necessária a troca de algum componente. A primeira prótese com o sistema de freio nos joelhos foi desenvolvida por alemães, permitindo o movimento de flexão com a retirada do peso, e a trava com a colocação do peso no corpo, sendo procedido pelo joelho com avançador de mola usado como impulsor. Com o tempo introduziu principalmente o uso do aço inoxidável e ligas Co-Cr-Mo, tornando assim o joelho modular mais leve, o que possibilitou o surgimento dos joelhos monocêntricos, policêntricos, pneumáticos, hidráulicos e eletrônicos (AMERICANA, 2019).

1.1.1 Ciclo da marcha e modelos de joelho

A região do joelho faz a união da coxa com a perna e configura a maior articulação do corpo, têm importantes funções biomecânicas como o de proporcionar estabilidade na etapa de apoio, e controle na fase de balanço (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2013). Na fase de balanço, o joelho se flexiona para sair do solo encurtando assim a alavanca do membro inferior, já na fase de apoio permanece levemente dobrado para absorção do choque, conservação de energia e transmissão de forças, como visto na Figura 1 (NEUMANN, 2011).

Figura 1 - Comprimento da passada ou ciclo da marcha.



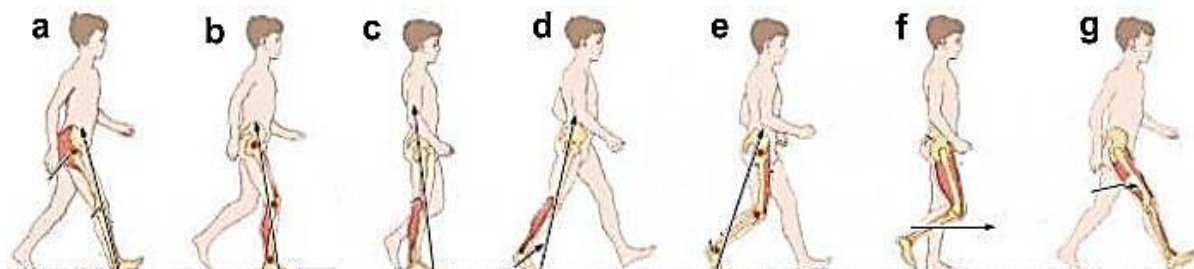
Fonte: Adaptado (LIPPERT, 2008).

A marcha do paciente amputado sofre alteração na velocidade e com custo energético maior, os membros que não foram amputados devem passar pelo processo de fortalecimento muscular para melhor ajuda do membro (BARBIN, 2017). O ciclo da marcha requer a movimentação de ambos os planos do joelho para manutenção do equilíbrio entre o tempo em que o calcanhar de um pé toca no chão até que o próximo se mova para frente e realize também o toque, sendo uma junção combinada entre os membros inferiores, tronco e membros superiores (INSTITUTO NACIONAL DO SEGURO SOCIAL, 2017).

A movimentação do joelho ocorre em dois planos, o que permite flexão e extensão, e rotação medial e lateral. Entretanto, funcionalmente, esses movimentos raramente ocorrem independentemente de outras articulações do membro inferior (NEUMANN, 2011).

A Figura 2 mostra as fases do ciclo, a fase de apoio ocupa 60% do ciclo, começando com o toque do calcâneo ao solo passando a sustentação do peso corporal e terminando com a propulsão da parte anterior do pé, então imediatamente começa a fase de balanço com os dedos saindo do chão e terminando com o calcanhar tocando ao solo finalizando com os 40% restante do ciclo da marcha (MOORE; DALLEY; AGUR, 2014).

Figura 2 - Ciclo da marcha: A) Contato inicial. B) Resposta à carga. C) Apoio médio. D) Apoio terminal. E) Pré-balanço. F) Balanço inicial e médio. G) Balanço terminal.



Fonte: Adaptado (MOORE; DALLEY; AGUR, 2014).

Para ajudar no processo de reabilitação e melhorar a marcha, necessita-se realizar avaliações conduzidas por profissionais, dado que o indivíduo passa parte do dia andando cerca de 4.961 passos (GALLAGHER, 2017). A avaliação cognitiva ensina o paciente a lidar com a prótese, enquanto a avaliação sensorial leva em conta alterações visuais, de percepções cardiorrespiratórias e auditivas, principalmente em idosos devido à idade sobrecarregar esses sistemas e interferir diretamente no progresso da reabilitação (BARBIN, 2017).

Para saber qual melhor tipo de joelho para um paciente deve-se levar em consideração alguns aspectos, como o nível de atividade, o peso, o tipo da lesão que afeta a força e o controle muscular, tamanho do coto, padrão da marcha, preferência e expectativas que se

espera da prótese, recursos financeiros e acesso de manutenção (INSTITUTO NACIONAL DO SEGURO SOCIAL, 2017).

No caso de pessoas com necessidades especiais, devido a perda de um membro, é preciso utilizar a prótese. A fase de protetização substitui a função do membro ausente e proporciona estética, com objetivo de reabilitar o paciente para o que ele possa realizar suas atividades habitualmente e permitindo que o paciente seja independente em suas atividades diárias (ARAÚJO, 2011).

Vale ressaltar ao paciente que será o início de um longo tratamento e fase de adaptação por parte dele e dos familiares. Essa ação envolve vários profissionais da saúde, começando desde a fase pré-operatória, tornando essencial para retorno de suas atividades diárias, examinando também problemas psicológicos, como por exemplo, a autoestima, reações emocionais, distorção de imagem, desconforto social, além das mudanças de estilo de vida (BARBIN, 2017).

Em oficinas ortopédicas, responsáveis pela confecção de próteses de membros inferiores para o SUS, encontram-se evidências de liderança nos modelos em amputações de níveis transtibiais e transfemorais, liderando assim a produção desses tipos de protótipos (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2013).

Os joelhos protéticos são encontrados em modelos convencionais e modulares. Para amputação que ocorre acima do joelho, adapta-se melhor o modelo modular, na atualidade se encontram diferentes tipos de joelhos disponíveis no mercado (SILVA, 2009).

Os joelhos protéticos são classificados em geral por cinco grupos, mostrado na Figura 3 (INSTITUTO NACIONAL DO SEGURO SOCIAL, 2017):

1. **Joelhos Monocêntricos:** mecanismo de flexão que se parece com uma dobradiça simples com um único eixo de rotação e o grau de desempenho é inerente ao material que são confeccionados
2. **Joelhos Policêntricos:** com mais de um eixo de rotação e com o centro variável, apresenta maior estabilidade em todas as fases da deambulação, mas tem como maior desvantagem o peso e o preço elevado comparado ao modelo anterior.
3. **Joelhos Pneumáticos:** compostos por cilindros que armazenam ar, na fase de flexão o ar é comprimido e na fase de extensão é liberada a energia, adequados para pacientes com perfil de marcha ativa.
4. **Joelhos Hidráulicos:** condizente para pacientes que praticam atividades moderadas a altas. É composto por cilindros e no seu interior possui pistões que armazenam

óleo dando resistência na fase de balanço quando a velocidade da marcha aumenta ou diminui.

5. Joelhos Eletrônicos: de maior custo, são caracterizados por microprocessadores sem a necessidade de monitorar conscientemente, calculam e se ajustam para estabilidade e eficiência da marcha do usuário.

Figura 3 – Joelhos protéticos: A) Monocêntricos. B) Policêntricos. C) Pneumáticos. D) Hidráulicos. E) Eletrônicos.



Fonte: Adaptado (OTTOBOCK, c2018).

Portanto, o componente do joelho na prótese integra a região dos membros inferiores permitindo uma marcha mais natural do padrão humano, pois o exercício de caminhar apresenta uma série de movimentos cíclicos e repetitivos resultando na sustentação e deslocamento do corpo, ficando responsável pelos movimentos de extensão e flexão (SILVA, 2009).

Os joelhos monocêntricos conhecidos também por uniaxiais traz menor custo como principal vantagem, por protótipo varia o valor de R\$ 3.000,00 a R\$ 15.000,00, contudo não se adaptam a diferentes circunstâncias, tendo como exemplo a impossibilidade de passos alternados em descida ou subida de escada (MORAES, 2018).

Esse modelo é denominado por monoeixo, junta rotativa simples com centro de rotação fixo com primorosa regulagem de marcha, promove um caminhar confortável e dispõe de modelos que podem ser encontrados com diversos tipos de articulações (VIEGAS, 2017).

Encontra-se para comercialização quatro tipos de articulação modular, mostrados na Figura 4, o primeiro modelo é livre com um impulsor interno, o segundo dispõe de trava manual e manuseável pelo próprio indivíduo, o terceiro é identificado por fricção acompanhado por ajustes de pressão no eixo rotacional, e o quarto por auto freio por meio de auto bloqueador (MORAES, 2018).

Figura 4 – Articulações modulares: A) Impulsor interno. B) Trava manual. C) Fricção. D) Auto bloqueador.



Fonte: Adaptado (OTTOBOCK, c2018; MEDICAL, c2023).

O modelo auto bloqueador oferece a possibilidade de o paciente desprender manualmente na ocasião de sentar-se e concebe sensação de resguardo em consequência de regulação de deslocamento, adequado para pessoas mais velhas com baixa velocidade de mobilidade e fraco controle da musculatura (VIEGAS, 2017).

Consequentemente, dados publicados pelo Ministério da Saúde (MS) no ano de 2017 expuseram a utilização feita pelo SUS no valor de R\$ 2,3 milhões em órteses e próteses em procedimentos cirúrgicos, totalizando no mercado nacional mais de R\$ 20 bilhões ao ano, explanando a importância em fornecer maior autonomia e melhora na qualidade de vida desses usuários (BARROS, 2020).

1.1.2 Amputação em idosos

De acordo com o Ministério da Saúde (2013, p. 7), “em 2011, cerca de 94% das amputações realizadas pelo SUS foram no membro inferior.” A procedência corriqueira de amputação de membros inferiores acomete os idosos devido ao aumento da expectativa de vida e por consequentes situações traumáticas eletivas, sendo elas as doenças degenerativas como diabetes e doenças vasculares, e pelas traumáticas urgentes acometidas por algum acidente, na maioria ocorrido por arma de fogo, acidente de trabalho e acidentes no trânsito, sendo em 75% dos casos ocorridos em homens (BARBIN, 2017).

É importante informar ao paciente sobre o destino que será dado à parte amputada. No Brasil, esta pode ser sepultada ou, quando com o consentimento do paciente, ser usada para estudos e pesquisas. Conhecer qual encaminhamento será dado ao membro amputado facilita a aceitação do processo por parte do paciente (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2013).

Reabilitar um paciente idoso é um desafio para a equipe envolvida devido à portabilidade de outras doenças associadas, em destaque doenças envolvendo o coração,

afetando na sobrevida desses indivíduos, pois quanto maior a idade menor a chance desse paciente ser protetizado (CHAMLIAN, 2014).

Estudos mostram que a mortalidade desses pacientes é antecipada quando há recusa da protetização, tal dado se confirmou ao ser encontrado nos estudos de CHAMLIAN (2014, p. 443) no qual um paciente protetizado vive aproximadamente 23 anos após a protetização, já um paciente não protetizado tem estimativa de 7 anos de vida com 27,38% a mais em óbitos.

A etapa de reabilitação é dividida em fases pré-operatória, pós-operatória, pré-protetização e pós-protetização e nos pacientes da terceira idade apresenta um grande desafio devido à presença de doenças vasculares, respiratórias e coronárias, que podem contribuir para o abandono do uso da prótese determinando a disfunção e impacto de sua rotina (CHAMLIAN, 2014).

1.2 Próteses para membros inferiores

As próteses ou dispositivos protéticos substituem inúmeras funções na movimentação do paciente dependendo do nível de amputação, sendo assim a prótese possibilita o caminhar de forma mais natural, diferente do uso da cadeira de rodas (SILVA, 2009). O Ministério da Saúde (2013) afirma que 85% de todos os tipos de amputações são feitos nos membros inferiores, ocorrem principalmente em nível Transtibial e Transfemoral.

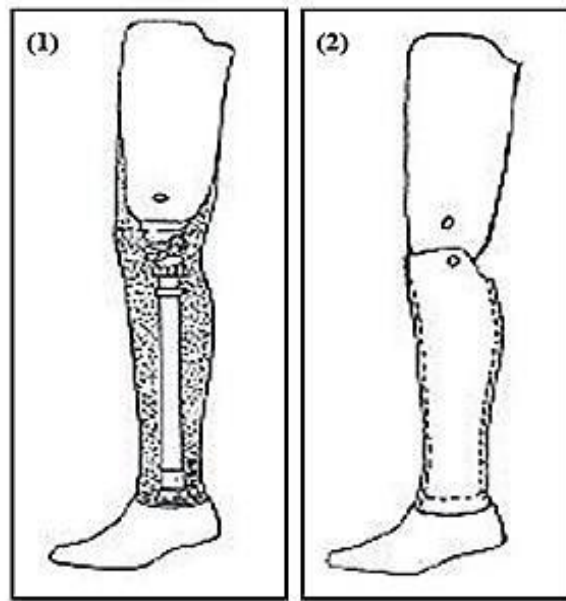
As próteses para membros inferiores se dividem em dois grupos principais, mostrados na Figura 5 (INSTITUTO NACIONAL DO SEGURO SOCIAL, 2017; MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2019):

1. Próteses Convencionais ou Exoesqueléticas: com estrutura rígida, não permite a combinação, troca e reparo de componentes de forma rápida, são modelos atualmente pouco aplicados e com funcionalidade limitada. Tem como vantagens a durabilidade, acabamento estético e a pouca manutenção, eram confeccionadas em madeira e atualmente passaram a usar espumas rígidas e extremamente leves, revestidos com resinas reforçadas por fibras de vidro ou carbono, entretanto apresentam dificuldade no realinhamento.

2. Próteses Modulares ou Endoesqueléticas: são próteses que admitem o ajuste no alinhamento, são montadas com base em componentes facilmente reparados e substituídos, podendo ser combinados de várias formas, tolera a escolha do encaixe do joelho e do tipo de pé.

O modelo modular de protetização pode ser usado por todos os níveis de amputação, exceto em amputações parciais do pé, os componentes possibilitam a formação de diversas configurações produzidas de maneira industriais, sendo disponibilizados na maior parte em aço, alumínio e titânio. Tem como vantagem as técnicas de montagem, e desvantagem a responsabilidade da equipe de reabilitação do paciente em aderir corretamente a indicação de todos os componentes.

Figura 5 – Próteses para membros inferiores: 1) Modulares. 2) Convencionais.



Fonte: Adaptado (MUILENBURG, 2016 apud VIEGAS, 2017).

Os membros inferiores têm a principal função de permitir que a pessoa fique de pé e se locomova de um lugar ao outro, tendo extensões de tronco para a sustentação do peso corporal do indivíduo (MOORE; DALLEY; AGUR, 2017). Quando ocorre a necessidade da amputação é preciso definir o nível no qual será amputado e onde a desarticulação acontece. O primeiro nível de amputação do membro inferior é a amputação de pé, começando pelas falanges até área do tarso, podendo ser classificadas como interfalangeana, metatarsofalangeana, transmetatarsiana, lisfranc, chopart, pirogoff e syme (ALCANTARA, 2020).

O segundo nível é na parte da perna mais precisamente na área da panturrilha chamada transtibial, onde tíbia e fíbula são cortadas tendo três possibilidades de corte nos níveis: terço distal, médio ou proximal (MATOS, 2019).

O terceiro nível é a desarticulação do joelho, em que se conserva o fêmur retirando toda a parte de panturrilha e preservando a coxa (OTTOBOCK, c2018).

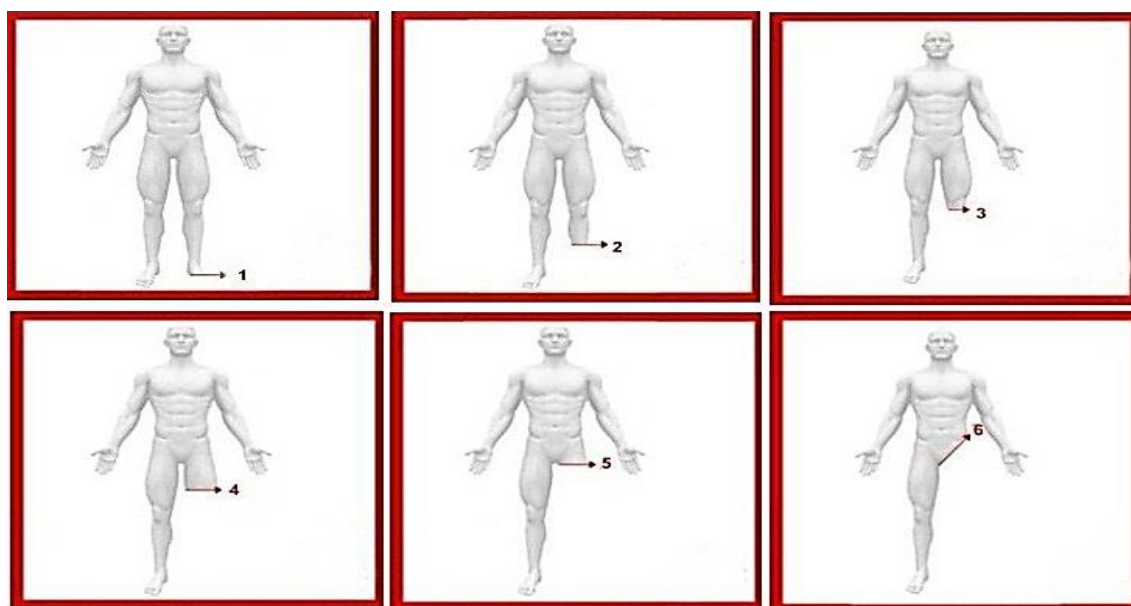
O quarto nível é chamado de transfemoral ficando em segundo lugar como o grupo mais frequente nas amputações de membros inferiores envolvendo a articulação do joelho e o quadril, ocorrendo também a possibilidade de corte na altura do terço distal, médio e proximal (INSTITUTO NACIONAL DO SEGURO SOCIAL, 2017).

O quinto nível conserva a pelve e cede perca total da perna. A bacia será responsável por sustentar e controlar a prótese chamada de desarticulação de quadril (OTTOBOCK, c2018).

Último nível de amputação de membro inferior e menos comum é a hemipelvectomia, retirando-se toda a parte do fêmur e uma hemipelve, tendo amputação da perna inteira, parte da bacia até articulação sacroilíaca (MATOS, 2019).

A Figura 6 exemplifica os tipos dos níveis de amputações dos membros inferiores citados.

Figura 6 – Níveis de amputação dos membros inferiores: 1) Amputação de pé. 2) Amputação Transtibial. 3) Desarticulação de Joelho. 4) Amputação Transfemoral. 5) Desarticulação de Quadril. 6) Hemipelvectomia.



Fonte: Adaptado (ALCANTARA, 2020).

1.2.2 Amputação transfemoral

Indicado na ocorrência de traumatismos ortopédicos irreversíveis em casos de anomalias de tíbia e fíbula, tem facilidade para a protetização quanto o comprimento do coto, quanto mais longo melhor é o fornecimento do braço de alavanca, dado que será maior a área de distribuição de carga (INSTITUTO NACIONAL DO SEGURO SOCIAL, 2017).

Nesse tipo de amputação o paciente perde parte da coxa, as articulações e músculos do joelho, panturrilha, tornozelo e pé, apresentando desvio do padrão de marcha, precisando de uma habilitação complexa que precisa ser trabalhada para estabilização postural, conservação do equilíbrio e escolha adequada do joelho para a prótese (MORAES, 2018). Nesse caso, o tamanho do coto é responsável pelo domínio da prótese, quando é bastante reduzido torna o paciente mais difícil, pois o coto faz parte do joelho e transfigura a velocidade como um fator restritivo no controle e força, exigindo um trabalho físico no usuário maior (ROCHA, 2015).

Nos pacientes idosos, pode haver a necessidade de utilizar cintos salesianos na região da cintura, quando os cotos são flácidos ou muito curtos para estabilização do equilíbrio do paciente. De acordo com o Instituto Nacional do Seguro Social (2017, p. 39), “o gasto energético para esses pacientes é 65% maior do que em não amputados.”

1.2.2.2 Partes das próteses transfemorais

Em uma prótese transfemoral deve-se levar em considerações componentes essenciais que condicionam a marcha do paciente. A equipe médica deve escolher qual tipo que mais coincide para cada caso, tendo a prótese de membro quatro partes principais (STOKOSA, c2023).

A primeira parte vista na Figura 7 é a de interface nomeada como Liner, parte imprescindível para minimizar a sensibilidade e o desconforto da fase inicial de adaptação da protetização, produzida principalmente por silicones e elastômeros termoplásticos funcionando como uma meia, protegendo e reduzindo a pressão no coto, além de ajudar na redução de dores (OTTOBOCK, 2020).

Figura 7 - Liner.



Fonte: BIONICENTER, (2021).

A segunda parte são os componentes estruturais compostos por (Figura 8):

I. Encaixe, ou também conhecido como soquete, responsável por ser o elo entre o coto e a prótese, sustentação do corpo, envolver o membro residual sem impedir a circulação sanguínea e controlar os movimentos (ARAUJO, c2011).

II. Segundo é a articulação, nesse tipo de amputação esse papel quem exerce é o joelho tendo papel de estabilização na fase de apoio e controle na fase de balanço durante o ciclo da marcha (SILVA, 2009).

III. Terceiro, é o módulo de conexão chamado por segmento da perna/coxa, canela ou ainda como extensor tibial, responsável pela ligação entre o joelho e o conjunto tornozelo-pé (ROCHA, 2015).

IV. Finalizando com o apêndice terminal do conjunto tornozelo-pé, fundamental para a estabilização no solo e absorção durante a deambulação, com grande variedade no mercado, incluindo articulados, não articulados, multiaxial e de resposta rápida (ARAUJO, c2011).

Figura 8 - Componentes essenciais de uma prótese transfemoral.



Fonte: Adaptado (ORTOPEDIA, c2017).

A terceira parte é composta pelo sistema de suspensão, incumbido pela fixação da prótese ao membro residual, formado por diversos mecanismos (INSTITUTO NACIONAL DO SEGURO SOCIAL, 2017; STOKOSA, c2023):

Demonstrada na Figura 9, as cintas são usadas para casos muitos difíceis de fixação da prótese, porém nesse nível de amputação é usado do tipo silesiano.

Figura 9 - Modelo de cinta.



Fonte: Adaptado (MÉDICO, [s.d.]).

Válvula de sucção ou válvula de expulsão de ar automática (Figura 10), usada através de sucção passiva, retira o ar para fora do soquete quando o coto é colocado, são de fácil manuseio e leve, o que proporciona melhor aderência.

Figura 10 - Válvula de sucção.



Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Existem três tipos de Liner, o primeiro sendo acionado com pino para o travamento, por ser de fácil manuseio ao encostar-se no restante da prótese, o segundo com sistema de anti-rotação, contém tiras para melhor estabilização em cotos curtos, e o terceiro é o mais recente, dispondo anéis que ajudam manter o encaixe fixado ao corpo.

Menos prescrito para as lesões transfemorais devido custo superior em relação aos demais mecanismos de suspensão, a bomba a vácuo é responsável pela remoção do ar do soquete estabilizando a quantidade de fluido no coto.

A quarta parte são os componentes de aparência, responsáveis por trazer uma aparência mais natural à prótese, aplicando espuma que imita o músculo e tecido, e oferecendo a cor correspondente ao tom da pele sobre as peças de plástico e metal.

1.3 Materiais dos componentes protéticos

Na seleção de insumos para criação de um novo aparelho ou instrumento médico faz-se necessário realizar testes de atuação diante exposição a cargas e fatores externos, necessitam também resistência à fadiga, corrosão e desgaste por serem propriedades essenciais em seu uso (LANDUCI, 2016).

Os dispositivos médicos expõem-se em implantáveis (implantes) ou como não-implantáveis (órteses e próteses) no organismo havendo duas principais classificações, como prótese atua como um mecanismo permanente ou temporário dispondo funções totais ou parciais, diferentemente de sua segunda especificação, a órtese somente auxilia essas funções no membro, tecido ou órgão (BARROS, 2020).

Vários requisitos devem ser investigados para sua formação, como exemplo, existência de reação alérgica em sua composição e se caso isso acontecer os materiais precisam ser rapidamente substituídos. Outro item é o tempo que o paciente irá utilizar, peso do usuário, idade e as opções de matérias primas que apresentem maior durabilidade (BARBIN, 2017).

Posto isto, a trajetória das próteses já fora empregadas materiais como a madeira, silicone, fibra de carbono, termoplásticos e metais (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2019). Conforme Barbin (2017, p. 97), “quanto à leveza, materiais como hastes metálicas e articulações em duralumínio, fibra de carbono ou titânio são mais leves [...]”.

Na confecção de biomateriais sintéticos os materiais metálicos são os mais recorridos, devido ao seu desempenho mecânico, corrosão e desgaste, variando desde a colocação de parafusos, até a remodelação de articulações sujeitadas a fortes cargas de volume de compressão e tração (SILVA, 2017).

Os metais mais utilizados são o aço, alumínio, duralumínio e titânio. O aço 316L é uma liga metálica rígida (Cr-Ni-Mo) usada geralmente na confecção de órteses de membros

inferiores e confere grande resistência a tenacidade e a corrosão, embora denso (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2013).

O alumínio (Al) reduz o peso total da prótese devido seu valor densidade, apresenta resistência à corrosão, maleabilidade, porém em pacientes muito ativos ou obesos não é recomendado devido a sua menor resistência mecânica (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2013).

O duralumínio é uma liga metálica alumínio-cobre composta por Al-0,5%Cu-5%Mn-1,2%Si-1%Fe-1,5%Mg indicado por sua resistência, entretanto sua soldabilidade e corrosividade são baixas. Possui esse nome não por significar Al duro, mas sim da cidade de onde foi descoberto (BARBIN, 2017).

Ligas de titânio tem como características menor peso, alta resistência mecânica e de corrosão, todavia tem valor elevado em razão de seu processamento (BLOHKME, 1997 apud MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2013).

O uso das fibras sintéticas, como a fibra de carbono combinando com outras matrizes, por exemplo, a resina resulta em ótimas propriedades mecânicas, pois apresenta maior resistência ao impacto comparado ao aço, assim como é mais leve que a madeira e o plástico, porém possui alto custo (BARBIN, 2017).

Os termoplásticos, como exemplo, o polipropileno e polipropileno podem ser moldadas e transformadas, além de reprocessada por várias vezes, exibe alta resistência a solventes, de fácil ajuste e coloração, resistência a impactos e fadigas, conservação térmica e baixo custo, mas quando exposto ao calor apresenta alta deformação (BARBIN, 2017).

Em vista disso, o valor alto do titânio pode ser justificado pela sua resistência mecânica e a dificuldade de se encontrar na litosfera no seu estado puro, aumentando os gastos de processamento (LANDUCI, 2016).

1.4 Biomateriais metálicos

O mercado dos biomateriais se destaca em número de unidades comercializadas na área consumida da saúde, com significativo valor econômico no mercado mundial, apresentando nos últimos anos a movimentação de bilhões de dólares. Segundo Pires, Bierhalz e Moraes (2015, p.2): “os biomateriais compreendem uma representativa fração dos produtos utilizados na área de saúde, estimados em cerca de 300 mil há cerca de 10 anos”.

Sua aplicabilidade iniciou no século XIX em aplicações médicas essencialmente no setor ortopédico, passando posteriormente para as aplicações ortodônticas, dispositivos cardíacos e engenharia de tecidos (LANDUCI, 2016).

A aplicação dos biomateriais vem sendo estudada principalmente por ser compatível com o sistema biológico do indivíduo e pelo excelente desempenho mecânico, químico, físico e de toxicidade, o que requer para o seu desenvolvimento uma multidisciplinaridade de diversas áreas do conhecimento (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

Na época atual os biomateriais metálicos apresentam biocompatibilidade, avanços de processamento, propriedades adequadas, tamanho e forma necessários para várias aplicações por período prolongado sem ocorrências de falhas, conforme Kaur e Singh (2019, p. 3) “os metais são altamente resistentes, 20 vezes maiores do que a cerâmica e possuem uma vida de fadiga razoável.”

As propriedades dos metais são governadas basicamente pela sua estrutura em retículo cristalino e pela força das ligações. A alta densidade advém do agrupamento dos átomos em um padrão cristalino tridimensional, de forma ordenada e repetida. Os núcleos de íons carregados positivamente ficam imersos em uma nuvem de elétrons que podem movimentar-se livremente, sendo responsáveis pela boa condutividade térmica e elétrica dos metais. (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

O alto custo dos metais nobres como rutênio, ródio, paládio, prata, ósmio, irídio, platina e ouro tornam inviáveis suas aplicações médicas de grande volume, como os implantes e próteses. Desse modo, os biomateriais metálicos mais adotados para este fim são os aços inoxidáveis, titânio e ligas a base de cobalto-cromo que apesar de serem relativamente caros, suas propriedades vantajosas justificam o seu uso (LANDUCI, 2016).

O aço inoxidável, em comparação a outros metais mencionados acima, apresenta baixo custo, maleabilidade e uso acessível, sendo empregado como base para a fabricação de peças e componentes, com o propósito de aumentar seu custo-benefício (LANDUCI, 2016).

As ligas à base de Co-Cr proporcionam uma melhor performance em aplicação por um período mais longo de tempo, comparado ao aço inoxidável e as ligas de titânio, mas a dificuldade em conformabilidade e de usinagem se tornam suas principais desvantagens (SILVA, 2017).

1.5 Titânio e suas ligas

O titânio é o quarto metal e nono elemento mais abundante na crosta terrestre, mas não é possível achar em um estado puro e nem em altas concentrações o que torna o processo de produção caro, é encontrado majoritariamente nos minerais Ilmenita e Rutilo (VALENTE, 2017). Consiste como elemento de transição na tabela periódica do grupo IV e denota 45% de leveza comparado ao ferro, utilizado primeiramente na área aeronáutica, possui alta

resistência mecânicas inclusive em temperaturas elevadas, rigidez e biocompatibilidade (LEYENS; PETERS, 2003).

Apresenta características atrativas para várias aplicações, como baixa massa específica, não toxicidade e compatibilidade ao corpo humano com efeitos colaterais mínimos por pouca reação aos fluídos corporais ou biológicos (SIENIAWSKI *et al.*, 2013). “Mas não é um metal completamente inerte in-vivo, pois sofre alguma corrosão em relação ao tempo” (KAUR; SINGH, 2019, p. 9).

Esse material ganha resistência mecânica através da adição de elementos de liga e tratamentos térmicos a partir do campo β dependentes da sua temperatura de trabalho e taxa de resfriamento, seu grau de pureza é dado pela quantidade de elementos intersticiais ocorridos durante seu histórico de processamento (LEYENS; PETERS, 2003). Logo, tem interessante resistência a corrosão se expandindo em muitos ambientes que não apresentem dependência da absorção de energia de impacto em relação à temperatura, também usado desde aplicações criogênicas a altas temperaturas (SIEBERT, 2017).

Sobrecarga uma desvantagem no processo de fundição, a alta solubilidade ao oxigênio gera problemas, o aquecimento do titânio em ar resulta em oxidação na superfície prejudicando a resistência à fadiga. Portanto essa camada precisa ser removida por algum processo, por exemplo o de usinagem ou decapagem química (LANDUCI, 2016).

As ligas de titânio se destacam pela grande capacidade de responder a tratamentos termomecânicos, constituindo amplo cenário de possibilidades metalúrgicas, à conta de conseguir formar inúmeras microestruturas (SIENIAWSKI *et al.*, 2013). Suas ligas iniciaram na esfera aeronáutica, no uso biomédico iniciou-se nas aplicações de implantes dentários, caracterizados pelo desempenho da combinação de propriedades químicas, mecânicas e estruturais (SZCZESNY *et al.*, 2022).

A liga de titânio mais conhecida é a Ti-6Al-4V (ASTM F136-08, 2008). Possui 50-70% de uso mundial na indústria aeroespacial, engenharia e biomédica. Sua elevada resistência mecânica decorre da formação de duas fases em temperatura ambiente, a melhora das propriedades se deve o Al ser um estabilizador α e o V um estabilizador da fase β (CRAIG; POWERS, 2002 apud BAUER, 2007).

Essa liga em específico, causa prejuízo pela liberação de íons tóxicos de alumínio e vanádio a longo prazo, acarretando restrições ao seu uso com fluídos corpóreos, apontando o alumínio com desordens neurológicas, respiratórias e sanguíneas, e o vanádio ao mal de Alzheimer (CORREA, 2015). Particularmente, a toxicidade da liga com 6% de Al e 4% de V

não implica na fabricação para prótese de joelho, devido equivaler a uso externo, seu componente direto refere-se de silicones ou termoplásticos não existindo contato diretamente ao corpo.

1.5.5 Estrutura cristalina do titânio

O titânio pode se manifestar em duas estruturas cristalinas diferentes, temperaturas inferiores a 882°C tem uma estrutura hexagonal compacta (HCP), denominada fase α , sofre uma transformação alotrópica entre a temperatura anterior até o ponto de fusão de 1670°C com uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), denominado pela fase β exibida na Figura 11 (XAVIER, 2017).

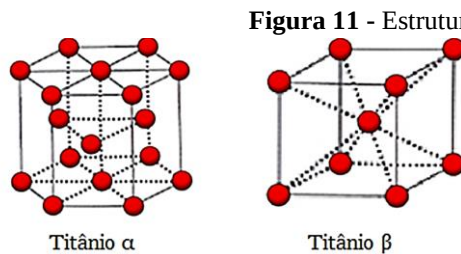


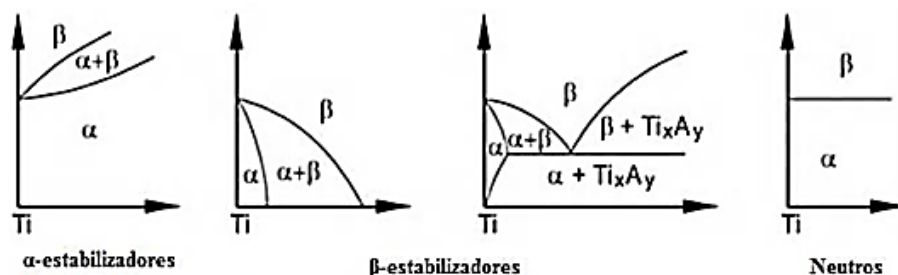
Figura 11 - Estruturas cristalina do titânio.

Fonte: MARTENDAL, (2016).

A transformação alotrópica ocorre na temperatura β -transus, a qual demarca a menor temperatura de equilíbrio onde o material é 100% fase β (BERMINGHAM, 2007). “A existência de duas estruturas cristalinas diferentes e o alotrópico correspondente a temperatura de transformação é de importância central, uma vez que eles são a base para a grande variedade de propriedades alcançadas por ligas de titânio” (LEYENS; PETERS, 2003).

Esse elemento possui elétrons na camada de valência nas condições bi, tri e tetravalente, permitindo formação de solução sólida com a maior parte dos elementos substitucionais, esses elementos são classificados como α -estabilizadores, β -estabilizadores e neutros, como visto na Figura 12 (SIEBERT, 2017).

Figura 12 - Efeito de elementos de liga na transformação de fase do titânio.



Fonte: Adaptado (LUTJERING, 2007 apud SIEBERT, 2017).

Visto que adição de elementos no desenvolvimento de grandes variedades de liga podem alterar a temperatura β -transus, os elementos α estabilizadores elevam, enquanto os elementos β -estabilizadores se deslocam para temperaturas mais baixas, como também existem elementos neutros exercendo pouca interferência na temperatura de transição alotrópica (PINTO, 2005).

1.5.5.5 Microestruturas das ligas de titânio

As ligas de titânio apresenta-se em quatro classificações: fase- α , quase- α , $\alpha+\beta$, fase- β e quase- β , ainda com divisões metaestáveis em α e β descritas abaixo:

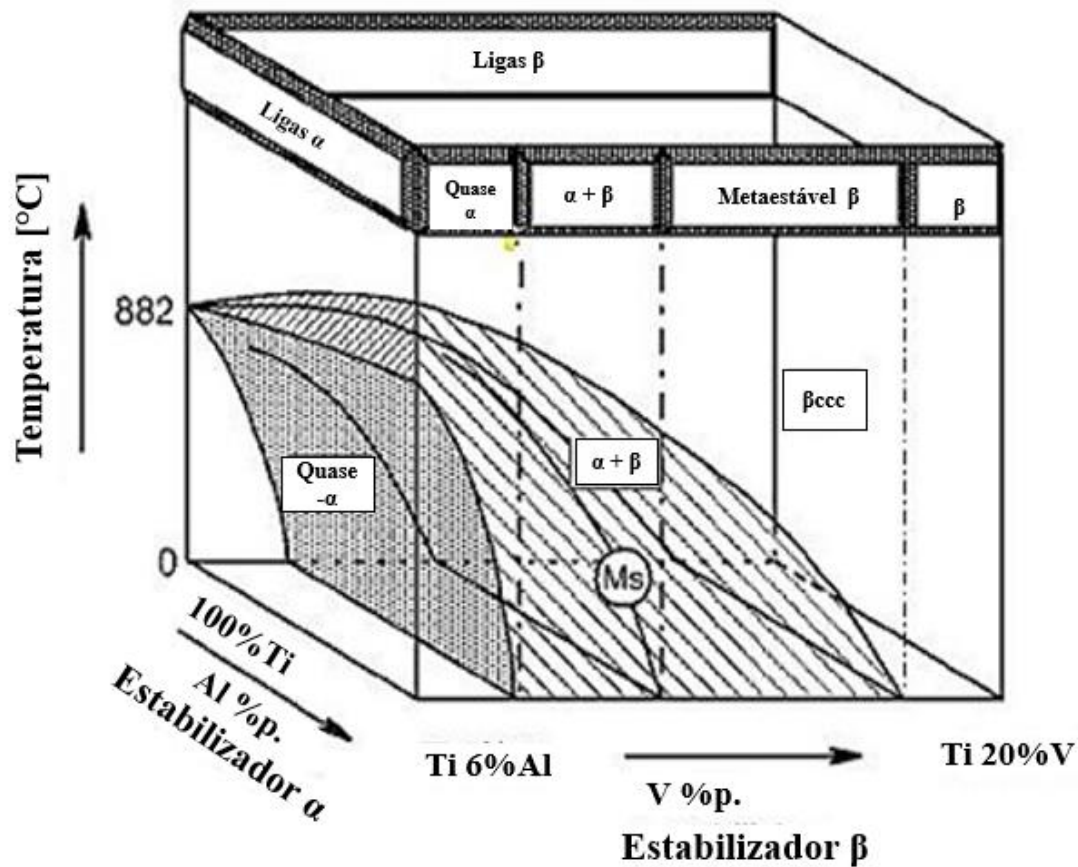
As ligas α , não são tratáveis termicamente em consequência da temperatura β -transus ser acima dos 800°C, favorecendo assim a soldabilidade por impossibilitar o afastamento dos elementos de liga na zona de fusão, ademais são recozidas comumente para eliminação de tensões residuais geradas pelo trabalho a frio (SIENIAWSKI *et al.*, 2013). Formidáveis no comportamento corrosivo, deformabilidade, limite de escoamento, alto módulo elasticidade, em temperaturas criogênicas e moderada resistência mecânica em elevadas temperaturas, apontam também elevada resistência à oxidação e fluência (ALMEIDA, 2017).

Ligas classificadas como quase- α são ligas α com pequenos teores de elementos β -estabilizadores entre 1 e 2%, apresentam ótima resistência à oxidação em elevadas temperaturas, combina resistência à fluência da liga α com a resistência mecânica das ligas α/β , além de reter uma pequena quantidade de fase β metaestável em temperatura ambiente (SIEBERT, 2017).

As ligas β aceitam tratamentos térmicos diferentemente da liga α , Por manifestar baixo módulo elasticidade as ligas de titânio β são de grande interesse nas aplicações em implantes, quando comparadas a liga $\alpha+\beta$ possui maior capacidade de endurecimento em peças espessas e conformação a frio em condições solubilizadas (RIBEIRO, 2014). Possuem altas taxas de tensão de escoamento, deformação plástica, tenacidade à fratura, forjabilidade e características dúcteis, mas dispõe restrição à altas temperaturas e ambientes corrosivos (SIEBERT, 2017).

De forma semelhante, as ligas quase- β são ligas β com até 2% de elementos α -estabilizadores, características por sua ductilidade (NAG, 2008 apud SIEBERT, 2017). Uma ilustração do efeito dos elementos de liga na microestrutura é exibida na Figura 13.

Figura 13 - Efeito de elementos de liga na liga Ti-6Al-4V.



Fonte: Adaptado (LEYENS; PETERS, 2003).

Na liga $\alpha+\beta$, tanto a fase α como a fase β podem existir simultaneamente, combinando propriedades de cada fase e contém 10% a 50% da fase β em temperatura ambiente (KURODA *et al.*, 2019). Apesar de dúcteis não possui a mesma proporção de resistência à fratura quando comparadas as ligas do tipo α (FONSECA, 2016).

A microestrutura lamelar é gerada pelo resfriamento lento a moderado, quando resfriada rápido origina-se a estruturas martensíticas. Por outro lado, no resfriamento lento pode apresentar lamelas grossas ou finas decorrente do crescimento dos grãos na matriz na fase primária (DONACHIE, 2000).

A microestrutura equiaxial forma em ligas processadas no campo $\alpha+\beta$ dispõe traços do resultado do processo de cristalização marcando a fração de volume do alfa primário e temperatura do tratamento térmico realizado, quanto maior o tempo de recristalização do grão maior é microestrutura (VOORT, 2014).

Microestrutura bimodal consiste em fase equiaxial primária, seu tamanho relaciona-se com as características de fadiga ou tenacidade, aparece logo após os tratamentos de solubilização e envelhecimento e se destaca a matriz do tipo colônia onde os grãos sempre seguem a mesma direção (SIENIAWSKI *et al.*, 2013).

1.5.5.5 Fases metaestáveis

O titânio também apresenta fases secundárias fora do equilíbrio, ocorrida pelas tensões no decorrer da nucleação e crescimento de grãos, consideradas como metaestáveis. As fases martensíticas podem ser divididas em α' (hexagonal compacta) e α'' (ortorrômbica) (SHI *et al.*, 2021).

As fases martensíticas são promovidas por meio de resfriamento rápido, no qual a lamela se assemelha em formato de agulhas concatenada ao efeito memória de forma e sua resistência deve-se ao impedimento a movimentação de discordâncias (BOYER; WELSH; COLLINGS, 1994).

Na fase martensítica α' as redes cristalinas se assemelham a fase α com força maior, concebida a partir de elevadas taxas de resfriamento a partir do campo de fase β , caracteriza-se por parâmetros de rede distorcidos em consequência de um processo sem difusão e com constantes taxas de fluência (CORREA, 2015). A fase martensítica α'' ocorre na formação de ligas que apresentam maior quantidade de β -estabilizadores e morfologia mais fina comparada com a fase α' (XAVIER, 2016).

A microestrutura Widmanstatten são placas finas e alongadas α , crescem de forma paralela aos grãos de fase β e quando se interceptam produzem novos contornos através de altas taxas de resfriamento (OLIVEIRA, 2016). Possui características de ligas diluídas, em decorrência mostra-se ampla resistência à fluência, aumento de dureza e fragilidade do material (JOAQUIM, 2020).

A estrutura Widmanstatten quando composta por colônias de placas intragranulares e do tipo grosseira, denomina-se como Basket-Weave, conhecida também por “trama de cesta”, ilustra esse tipo de microestrutura (LIN *et al.*, 2018).

Ainda, pode-se mencionar a formação da fase ω , proveniente da forma metaestável da transição da fase β para α , geralmente formada nas temperaturas de 200°C à 500°C por resfriamento rápido, deformação mecânica ou envelhecimento (XAVIER, 2016). Responsável por efeitos negativos, como aumento de fragilidade nas ligas de Ti (RIBEIRO, 2015).

1.6 Ensaios Eletroquímicos

A corrosão eletroquímica prevê a deterioração pela interação físico-química entre o metal e o meio no qual foi submetido, havendo diferença de potencial formando áreas

anódicas e catódicas (JOAQUIM, 2020). Por consequência, quem cede elétrons fica anódico e quem os recebe permanece catódico (OLIVEIRA, 2012).

A resistência à corrosão está associada diretamente à formação de um filme passivo na superfície do material, como maneira de medir a taxa de corrosão, técnicas eletroquímicas são comuns (TARDELLI; BOLFARINI; REIS, 2020).

A determinação experimental da curva de polarização de certo material, num dado eletrólito, pode ser feita por método potenciodinâmico. Ele é caracterizado pelo fato de ter como variável de controle o potencial. Para variar o potencial aplicado no corpo de prova em estudo, é necessário um potenciostato. Com ele o potencial do metal varia em relação ao eletrodo de referência, no sentido anódico ou catódico. Para cada valor do potencial imposto, o sistema demanda uma certa corrente que é suprida pelo próprio potenciostato (PINTO, 2005, p. 25).

A Curva de Polarização Potenciodinâmica ao traçar uma linha reta na região anódica (β_a) ou catódica (β_c) até interceptação do eixo Y (E_{corr}), permite o encontro de dois pontos, essa inclinação da reta é usada para calcular a corrente de corrosão (I_{corr}), expressa pela Equação (1):

$$Rp = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2.3 I_{corr} (\beta_a + |\beta_c|)} \quad (1)$$

Segundo Rojas (2014, p.36) “reação anódica (oxidação) e catódica (redução) são realizadas simultaneamente, de modo que a densidade de corrente total é igual à diferença das densidades de corrente das reações.”

Outra técnica importante é a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), analisa processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo e solução eletrolítica, como, transferência de carga e adsorção de compostos simulada por um circuito elétrico equivalente (CAPELA; CAPELA; MAGNANI, 2003).

Se baseia na aplicação de um potencial ou corrente alternada representada como um vetor no plano real-imaginário, representado pela Equação (2) (ALMEIDA, 2017):

$$Z' = Z \cos\theta \quad Z'' = Z \sin\theta \quad (2)$$

Onde:

Θ = Ângulo

Z = magnitude

Z' = magnitude da parte real (eixo x)

Z'' = magnitude da parte imaginaria (eixo y)

Pode não ocorrer somente corrosão eletroquímica, mas também pode ocorrer por atrito desgastando o material, ou ainda, uma combinação sinérgica de ambos conhecida por tribocorrosão, essa operação simultânea de desgaste e corrosão pode levar à degradação acelerada do biomaterial.

Nesse fenômeno de tribocorrosão, os mecanismos de desgaste mecânico são intensificados pelas ações corrosivas do ambiente e, concomitantemente, a taxa de corrosão é influenciada pelos esforços mecânicos, os quais podem remover a camada de óxido natural e protetora da superfície do implante metálico (COSTA, 2020).

O desgaste refere-se ao dano ocasionado a uma superfície de contato e classifica-se principalmente por abrasão, erosão, adesão, fadiga, impacto e oxidação (RIJEZA, c2003). Ao desgastar o material, a camada superficial do material é removida de modo que o filme passivo diminui de espessura e é totalmente removido, quando a carga é removida a camada passiva tende a se refazer.

Esferas de alumina são usadas como contra corpo deslizadas na superfície das amostras sob uma solução eletrolítica, no decorrer do deslizamento acontece os fenômenos de destruição e recuperação da camada passiva (CORREA *et al.*, 2016).

De acordo com Cheng e colaboradores (2022, p.289) “a análise dos mecanismos de desgaste geralmente envolve a caracterização microestrutural de superfícies gastas e subsuperfícies (a seção transversal abaixo das superfícies gastas).”

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Produzir e caracterizar uma nova liga à base de Ti-Al-V como candidata para substituir o aço inoxidável na confecção de próteses de joelhos monocêntricos.

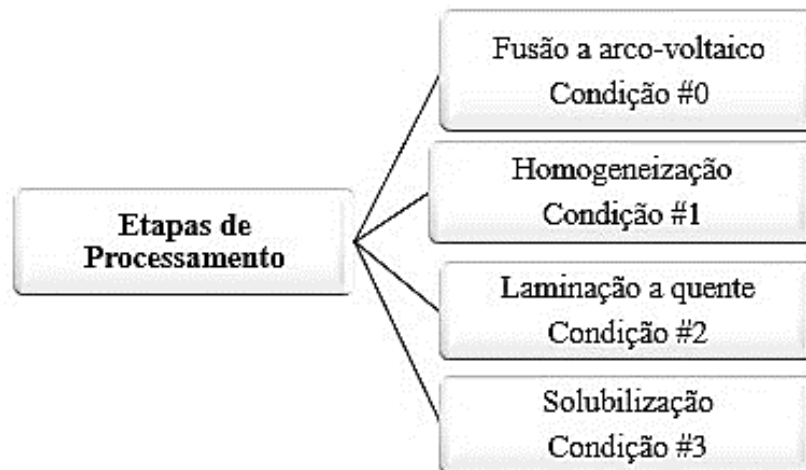
2.2 Objetivos específicos

- Produzir amostras de ligas do sistema Ti-Al-V através de fusão arco voltaico, com teores de 0, 2, 4% em peso;
- Processar amostras das ligas do sistema Ti-Al-V por intermédio de tratamentos térmicos e mecânicos;
- Caracterizar a composição química e a microestrutura das amostras;
- Avaliar as propriedades mecânicas das amostras por medidas de microdureza Vickers e módulo de elasticidade;
- Avaliar as propriedades de corrosão e tribocorrosão das amostras em solução de 3,5% de NaCl para possível uso em ambiente salino;
- Avaliar a potencialidade da liga Ti-Al-V para uso em próteses de joelho monocêntrico.

3. MATERIAIS E METODOLOGIA

Abaixo, segue resumos das atividades desenvolvidas utilizadas durante o desenvolvimento do trabalho (Figura 14).

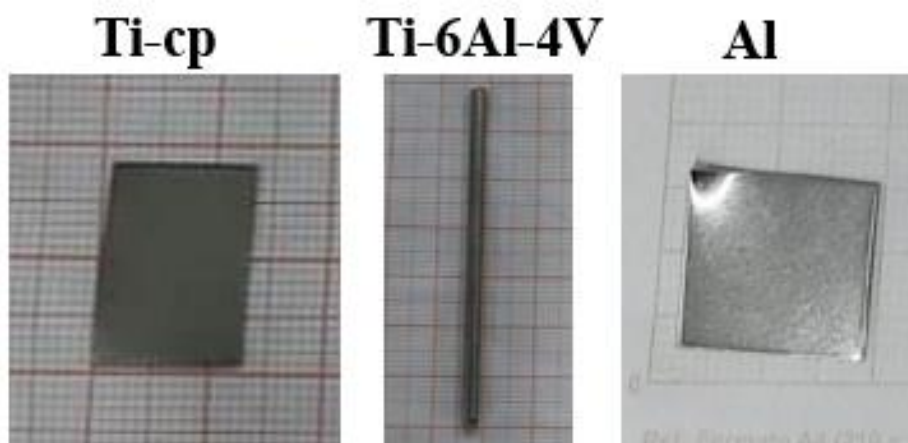
Figura 14 – Diagrama geral de processamento.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

As amostras de liga foram desenvolvidas no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP Bauru-SP. Elas foram cortadas e separadas usando metais comercialmente puros na proporção de massa correspondente de Ti-(10 x)Al-xV (x = 0, 2 e 4% em peso), como visto na Figura 15.

Figura 15– Fotografia dos precursores.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

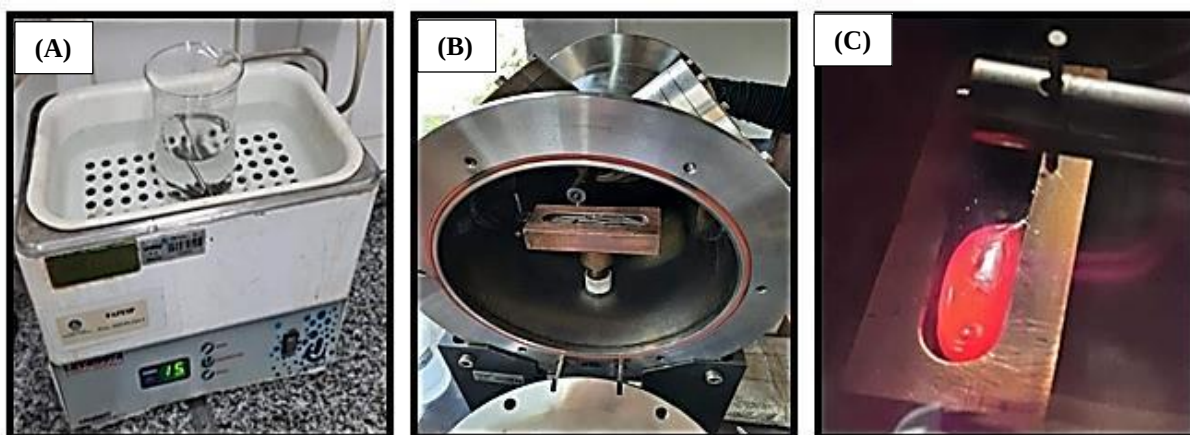
Para fundição das ligas não houve utilização do elemento químico V, por ser utilizado da liga base Ti-6Al-4V (ASTM F136-08, 2008), então foi efetuado o cálculo proporcional e os materiais Ti-Cp grau 2 (ASTM F67-13, 2017) e Al com 99,9% de procedência, foram pesados e separados na concentração nominal (Tabela 1).

Tabela 1 – Quantidade de precursores para lingote de 30g .

Liga	Ti-Cp (grau 2)	Al	Ti-6Al-4V
Ti-10Al	27	3	
Ti-8Al-2V	15	1,5	13,5
Ti-6Al-4V			30

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Os materiais foram limpos por 15 minutos em um banho ultrassônico em acetona. Os lingotes foram fundidos em forno de fusão a arco voltaico refrigerado em água sob atmosfera de argônio, cadinho de cobre e eletrodo de tungstênio não consumíveis. Foi realizado vácuo de 10^{-2} Torr repetido o processo de purga 4 vezes para limpeza de atmosfera, a fusão ocorreu alternando os lados e processo reiterado por mais 5 vezes (Figura 16).

Figura 16 – Fusão: A) Ultrassônica. B) Forno. C) Lingote fundido.

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Em seguida, iniciaram as etapas de tratamentos térmicos dos lingotes de 30 gramas, o primeiro tratamento o de homogeneização (condição #1) teve objetivo de alívio de tensões e uniformização da microestrutura, através de um forno túnel mostrado na Figura 17. Com taxa de aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até o patamar de 1000°C , mantido por 12 horas, chegando ao vácuo de 10^{-6} Torr resfriado de forma lenta em forno desligado.

Após isso, as amostras foram submetidas à laminação a quente (condição #2), com o propósito de deixar os lingotes em formato regular para realização do módulo elasticidade, foi realizado no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). As amostras tiveram aquecimento prévio em forno mufla à 1000°C e laminado aproximadamente 5 mm de espessura com passo de 2 mm e resfriado a ar.

Posteriormente, as amostras passaram pelo processo de decapagem química para remoção da camada de óxido superficial usando solução com 40 ml de ácido nítrico para 10

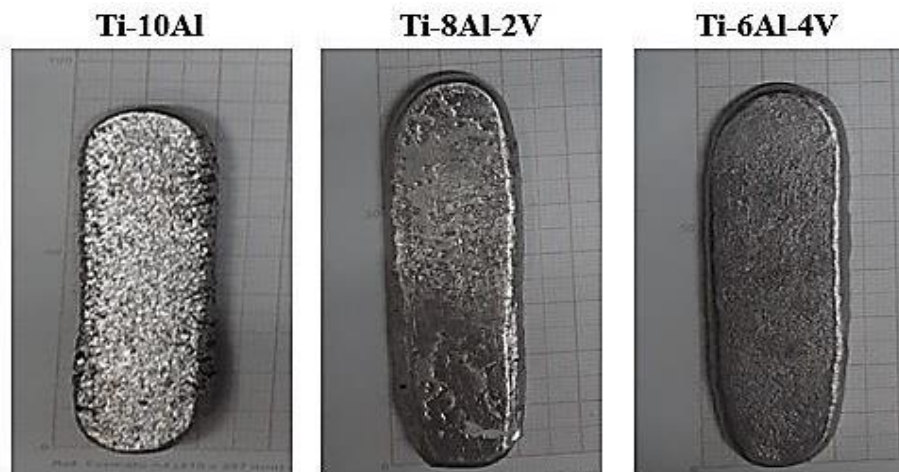
ml de ácido fluorídrico, nas quais as amostras foram mergulhadas por alguns segundos até total retirada dos óxidos (Figura 18).

Figura 17 – Forno túnel.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Figura 18 – Amostras após laminação à quente e decapagem química.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

As amostras cortadas em dimensões de 1,5 mm foram submetidas ao tratamento térmico de solubilização (condição #3) em um forno túnel com tubo de quartzo à 900°C durante 2 horas e submetidas em resfriamento rápido com água, com objetivo de recrystalizar e atenuar tensões mecânicas da condição anterior. Todas as amostras foram manipuladas com pinças para prevenção de contaminação (Figura 19).

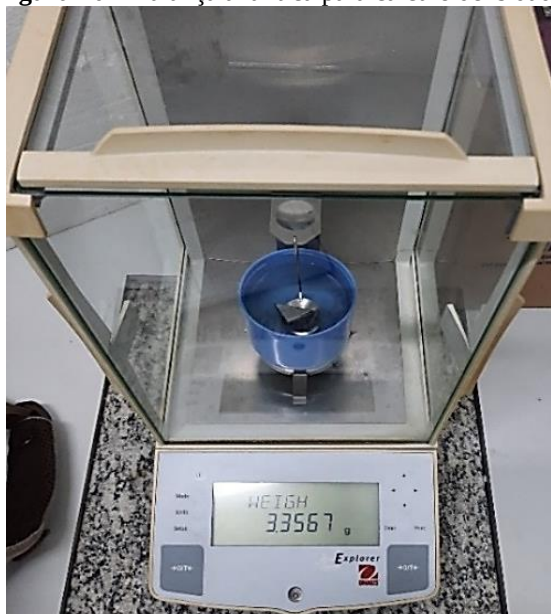
Figura 19 – Forno túnel com tubo de quartzo resfriado à água



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Para análise da composição química, usou-se a técnica de Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS) com um detector da marca OXFORD, modelo INCA X-Act, acoplado a um microscópio eletrônico de varredura, com precisão de 0,1 eV. A densidade foi medida utilizando o Princípio de Arquimedes na temperatura ambiente de 22°C, utilizando uma balança analítica modelo Explorer da Ohaus Corporation juntamente ao kit de determinação densidade em 5 ciclos de repetições em ar e fluído (Figura 20).

Figura 20 – Balança analítica para cálculo densidade.



Fonte – Elaborado pela autora (2021).

Em seguida, com intenção de análise microestrutural, parte da amostra foi cortada em uma máquina de corte modelo IsoMet 1000 com serra diamantada da marca Teclago refrigerado com fluido de corte (Figura 21.a), em seguida embutida no baquelite em prensa

embutidora da marca Arotec em temperatura de 160 °C e pressão da ordem de 10^{-7} Pa (Figura 21.b).

As amostras foram desbastadas em uma politriz da marca Arotec, modelo Aropol 2V (Figura 21.c) com lixamento entre lixas d'água de granulação 100, 150, 220, 320, 360, 400, 500, 600, 800, 1000, 1200, 1500, 2000 e polimento com alumina ($1,0\ \mu\text{m}$), sendo revelado a microestrutura por ataque químico em solução de Kroll composta de 15 ml de ácido nítrico, 5 ml de ácido fluorídrico e 80 ml de água.

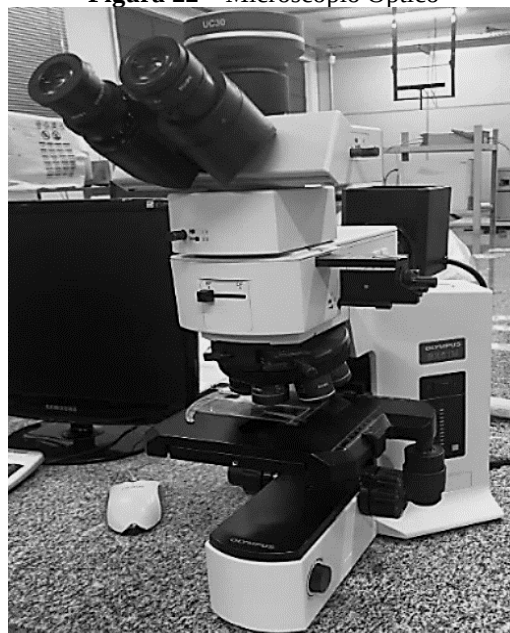
Figura 21 – Embutimento. A) Máquina de corte. B) Prensa embutidora. C) Politriz.



Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Com intuito de realização das imagens, usou-se o microscópio óptico da marca Olympus BX51M com a câmera conectada a um microcomputador, utilizando o programa Analysis®, com lentes de ampliações de 25x, 50x, 100x, 200x, 500x e 1000x (Figura 22).

Figura 22 – Microscópio Óptico



Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Também foram efetuadas imagens nas ampliações de 1000x, 3000x e 5000x em três regiões diferentes, utilizando um microscópio eletrônico de varredura EVO LS15 da Carl Zeiss, filamento de tungstênio e voltagem de aceleração de 15 kV usando feixes de elétrons secundários e retroespalhados sem recobrimento (Figura 23).

Figura 23 – Microscópio Eletrônico de Varredura



Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Para análise estrutural foram realizadas medidas de difração de raios X em um difratômetro da marca Rigaku, modelo MiniFlex 600 pertencente ao Laboratório de Nanotecnologia, Faculdade de Ciências da UNESP, campus Bauru, usando corrente de 15 mA, potencial de 40 kV, modo tempo fixo, com passo de $0,04^\circ$, tempo de coleta de 1,6s com radiação monocromática $\text{CuK}\alpha = 1,540456 \text{ \AA}$. Foi utilizado o método do pó, para isso as amostras foram limadas e limpas com auxílio ímã para retirada de quaisquer resíduo de impureza metálica proveniente da lima (Figura 24).

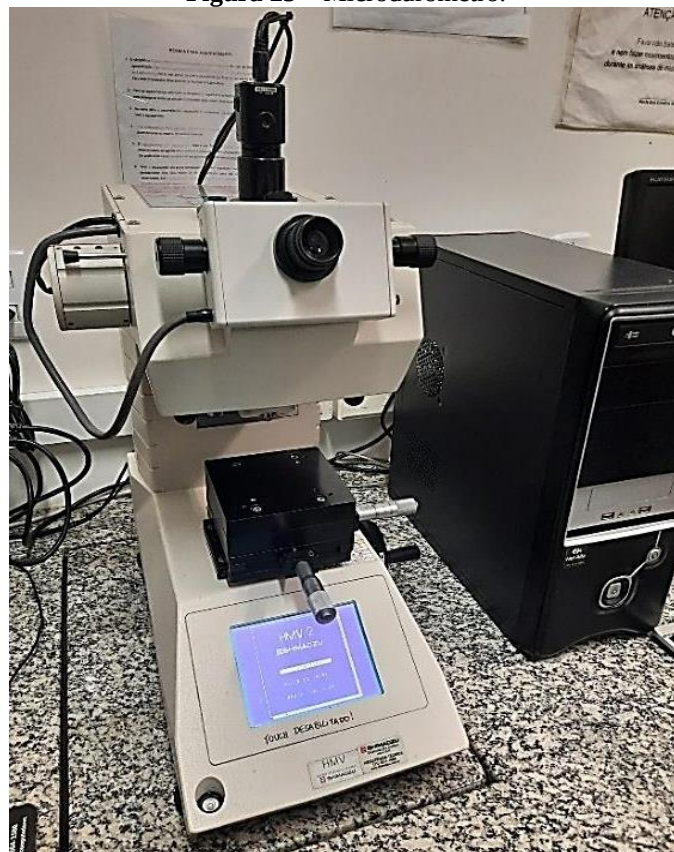
A fim do estudo das propriedades mecânicas, as amostras foram analisadas por medidas de microdureza Vickers com identador de diamante sintético medida em um microdurômetro Shimadzu HMV-2, ligado a um microcomputador utilizando o software Newase Testing Instruments por meio de aplicação de carga de 0,300 kgf (2,942 N) por 15s em 10 repetições no Laboratório de Bioquímica, Universidade de São Paulo (USP), Bauru (Figura 25).

Figura 24 – Difratorômetro de raios X



Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Figura 25 – Microdurômetro.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

O módulo elasticidade foi medido por meio do método não destrutivo de excitação por impulso mecânico leve, por meio de frequência de oscilação utilizando o software Sonelastic® (Figura 26). As amostras após laminadas foram cortadas em lâminas de proximamente 1-2

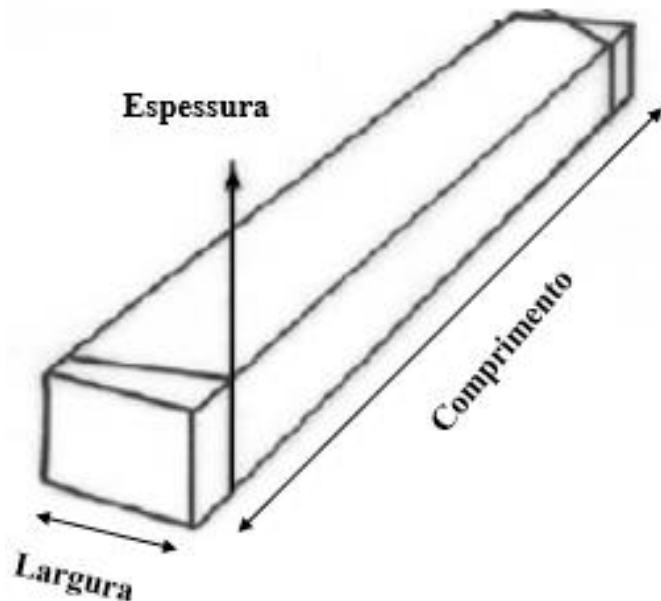
mm de espessura, 20-26 mm de comprimento e 4,4- 5,0 de largura em formato regular (Figura 27), seguindo a norma (ASTM E1876-01, 2005), através do fornecimento dos parâmetros geométricos da amostra informados no programa foi possível calcular o módulo e o fator amortecimento (Damping Factor).

Figura 26 – Módulo elasticidade.



Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Figura 27 – Dimensões amostra.

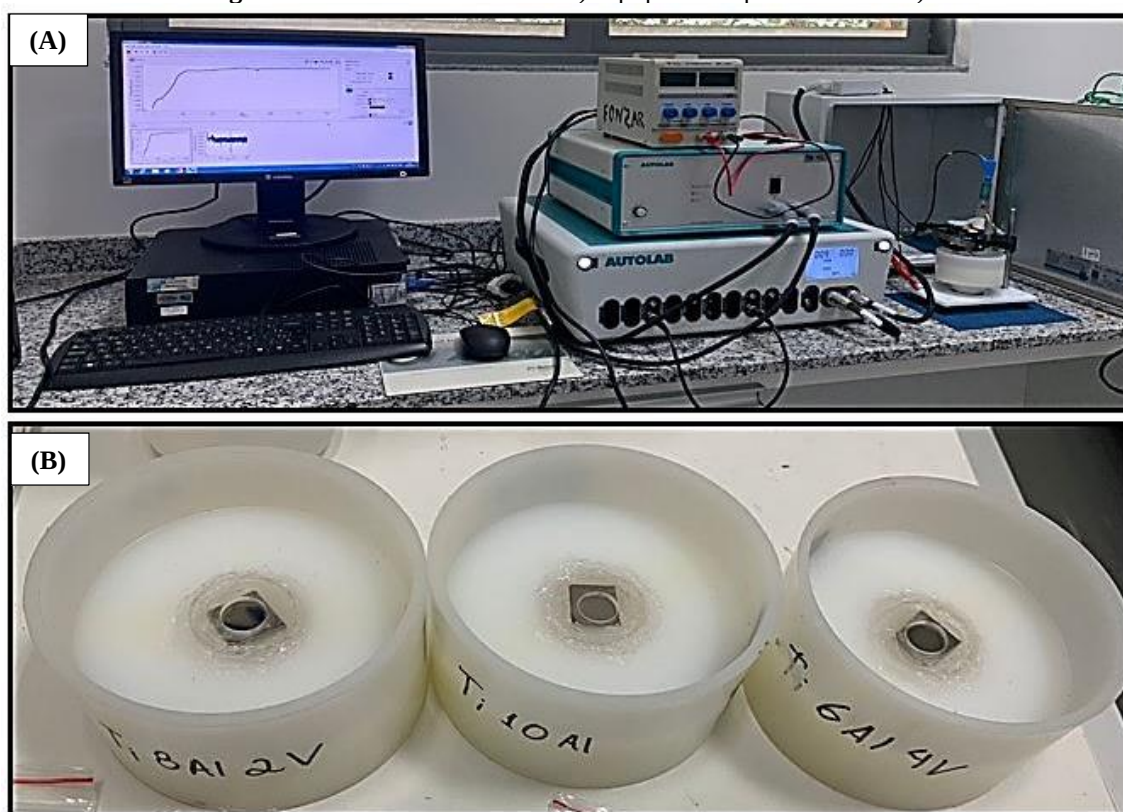


Fonte: Adaptado (Cossolino e Pereira, 2010).

Objetivando a verificação eletroquímica foi efetuado teste de corrosão em um meio corrosivo, de 3,5% de NaCl simulando água salgada. Os ensaios foram realizados em um potenciostato/galvanostato marca Metrohm Autolab (Figura 28.a) acoplado a um módulo de impedância com a configuração de célula eletroquímica de 3 eletrodos, sendo a amostra o eletrodo de trabalho, o contra eletrodo de Pt e o eletrodos de referência de Ag/AgCl (Figura 28.b).

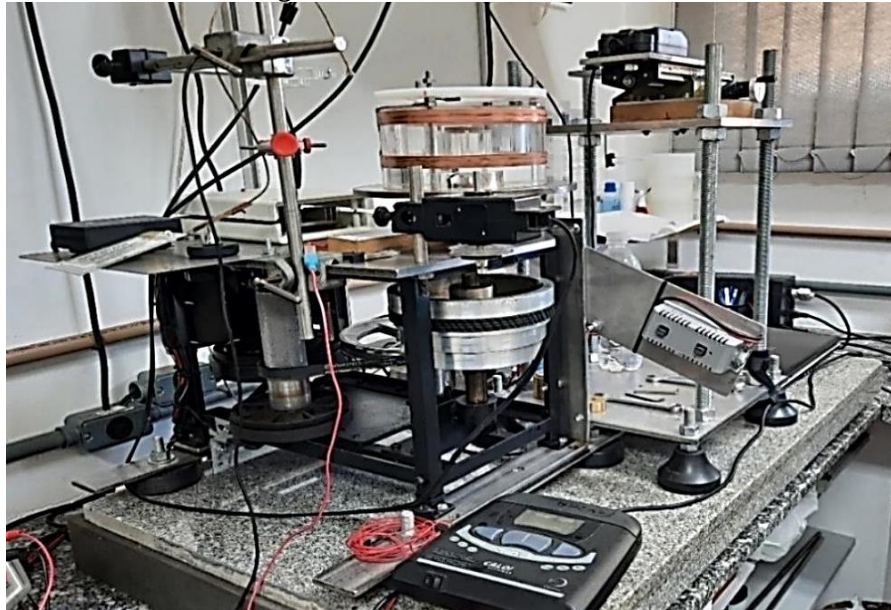
Primeiramente, a análise mediu a Curva do Potencial de Circuito Aberto (OCP), para a estabilização do potencial por 60 minutos. Logo após, foi realizado o segundo ensaio para a obtenção da Curva de Polarização (TAFEL), à temperatura ambiente, polarização em relação ao OCP na faixa de -1 a 2V, varredura de 1 mV/s, utilizando o software Nova® na interpretação de dados. No terceiro ensaio, a técnica de impedância (EIE) analisou os processos eletroquímicos da interface na solução eletrolítica, obtendo o modelo como resposta do sistema eletroquímico em estudo de circuito elétrico equivalente.

Figura 28 – Ensaio de corrosão: A) Equipamento potenciostato. B) Célula.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

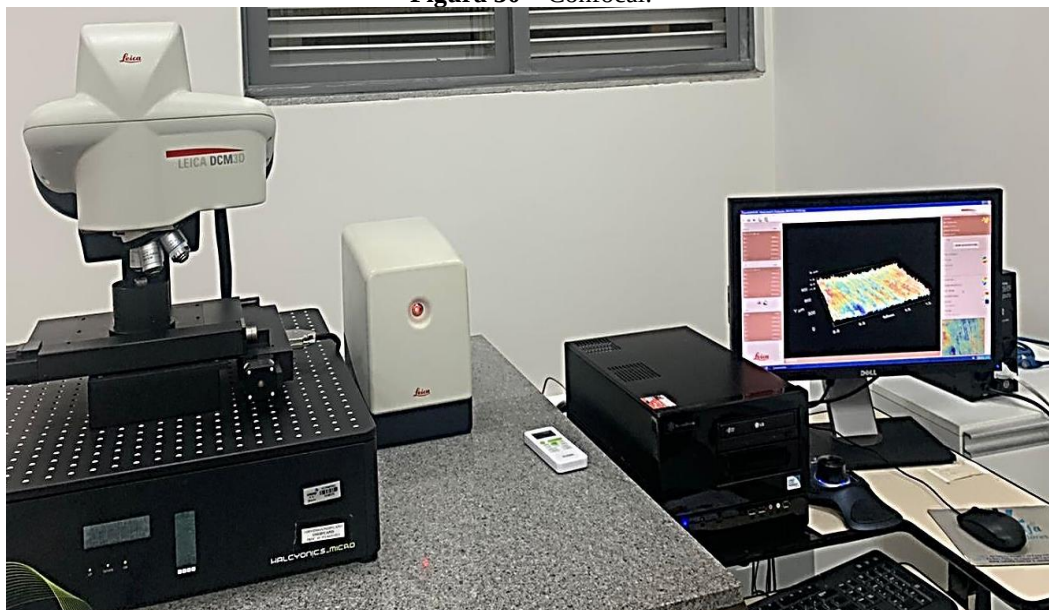
Por fim, os testes de verificações desgaste foram obtidos por tribocorrosão em solução 3,5 % NaCl, procedente contra uma esfera de alumina de 6 mm sob carga de 1,55N no tempo de 30 minutos, com deslizamento de 2rad por segundo, frequência de 1 Hz (Figura 29).

Figura 29 – Ensaio de tribocorrosão.

Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Durante o deslizamento analisou-se o OCP, coeficiente de atrito (COF) e volume do desgaste, posteriormente as pistas de desgastes foram analisadas por imagens no microscópio eletrônico de varredura e microscópio de confocal equipamento DCM3D, marca Leica que também foi usado para calcular a rugosidade média (Ra) e raiz quadrada média (Rms).

Para análises de corrosão e tribocorrosão, as amostras foram cortadas em quadrados de 1,5 mm lixadas e polidas como executadas na análise microestrutural, sem ataque químico. Ambas as verificações empregadas foram realizadas em ensaios de duplicatas após a condição solubilizada (Figura 30).

Figura 30 – Confocal.

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

4. ARTIGO

Este capítulo apresenta resultados obtidos para possível aplicação no uso de próteses de joelho monocêntrico na amputação transfemoral, escrito por meio de um artigo. Incluiu objetivos de analisar caracterizações químicas, estruturais, microestruturais, mecânicas, eletroquímicas e de processamento.

Pinto, B.O., Torrento, J.E., Grandini, C.R. et al. Development of Ti–Al–V alloys for usage as single-axis knee prostheses: evaluation of mechanical, corrosion, and tribocorrosion behaviors. **Sci Rep**, v 13, 4349 (2023). DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-023-31548-1>

Pinto¹, B.O.; Torrento¹, J.E.; Grandini¹, C.R.; Galindo², E.L.; Pintão², C.A.F.; Santos³, A.A.; Lisboa-Filho³, P.N.; Pontes⁴, F.M.L.; Correa^{1,*}, D.R.N.

¹UNESP – Univ Estadual Paulista, Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, Bauru, SP, 17033-360, Brazil

²UNESP – Univ Estadual Paulista, Laboratório de Caracterização Física e Reológica, Bauru, SP, 17033-360, Brazil

³UNESP – Univ Estadual Paulista, Laboratório de Nanotecnologia e Materiais Avançados, Bauru, SP, 17033-360, Brazil

⁴UNESP – Univ Estadual Paulista, Departamento de Química Faculdade de Ciências, Bauru, SP, 17033-360, Brazil

*Corresponding author: diego.correa@unesp.br

Abstract

Single-axis knee prosthesis is an artificial biomechanical device that provides motion to amputees without the need for assistance appliances. Besides it is mainly composed of metallic materials, the current commercial materials did not group adequate properties for long-term usage or accessible cost. This study produced and characterized Ti-(10-x)Al-xV (x = 0, 2, and 4 wt%) alloys for potential use as single-axis knee prostheses. The samples exhibited a gradual decrease in the density values, with proper chemical mixing of the alloying elements on the micro-scale. The phase composition exhibited a primary α phase with a minor $\alpha' + \beta$ phase for the Ti-8Al-2V and Ti-6Al-4V samples. Due to their different atomic radius compared to Ti, the addition of alloying elements changed the cell parameters. Their selected mechanical properties (Young's modulus, Vickers microhardness, and damping factor) performed better values than the CP-Ti grade 4. The samples also exhibited good corrosion properties against the simulated marine solution. The tribocorrosion resistance of the samples was better than the reference material, with the wear tracks composed of some tribolayers and grooves resulting from adhesive and abrasive wear. The Ti-10Al alloy displayed the best properties and estimated low cost to be used as single-axis knee prostheses.

Keywords: Knee prosthesis; Ti alloys; Phase composition; Mechanical properties; Corrosion; Tribocorrosion.

1. Introduction

Knee prosthesis is a biomechanical device used by leg amputee patients and is an efficient way to recover from walking, jogging, and standing without needing assistive appliances. Leg amputation results from injuries (traffic or workplace accidents) or diseases (chronic or age-related) requiring the limb's surgical removal ¹. The prosthetic knees can be mechanical or computerized, having the first one the cheaper choice for the patient. The mechanical knee prosthesis is also divided according to the number of axes of rotation, which can be single-axis, multi-axis, or polycentric ². The single-axis is the simplest type which permits only flexion and extension of the knee, being the best cost-effective option for poor and older people ^{2,3}. The main disadvantages evolve the excessive muscle power needed to keep a stable walking and standing, and the difficulty in controlling knee rotation, which could impact the gait pattern and produce a risk of falls and injuries ⁴. Considering that the current stainless steel prostheses do not meet the clinical needs, the design of low-cost Ti-based alloys can potentially surpass these drawbacks without excessively increasing costs.

Ti and its alloys have mainly been employed as biomedical materials due to their favorable mechanical, corrosion, wear, and biological properties. The usage mainly consists of implants and devices for orthopedy, cardiology, and odontology ⁵. The combination of alloying elements and proper thermo-mechanical treatments can change the proportion of α (hexagonal close-packed crystalline structure, hcp) and β phase (body-centered cubic crystalline structure, bcc) or precipitate metastable phases (such as martensitic α' and α'' or ω) which can impact the Ti properties directly ⁶. The formation of Ti solid solutions with non-toxic alloying elements has been currently established as a smart strategy to overcome the limitations regarding the stress shielding effect promoted by Young's modulus mismatch with the human bone, failures promoted by the corrosion from body fluids, and toxicity resulted from released ions and debris originated by wear mechanisms ⁷. However, developing novel Ti-based materials that meet all clinical needs is still challenging.

Ti-6Al-4V alloy, also called CP-Ti grade 5, is designated by the ASTM F136 standard ⁸ and is currently the most popular Ti alloy worldwide. The material was developed in the 1950s targeting the usage in structural components of aircraft and airspaces due to its lightweight, high strength, excellent fracture toughness, and good corrosion resistance provided by its dual $\alpha + \beta$ phase composition. In the 1970s, the material began to be used as a biomaterial, specifically in manufacturing orthopedical implants. However, some concerns about the ion-releasing of harmful and toxic Al and V ions are still warning the Medicine ^{9,10}.

In this scenery, some strategies for overcoming this drawback and open novel applications are based on adding alloying elements, such as Ti-Al-V-X (X = Fe, Zr, and Mo) alloys ^{11–13}. However, the current studies only focused on the potential applications of Ti alloys in biomedical implants without considering external prostheses, despite the extensive demands in the field.

From these previous considerations, developing a low-cost Ti-Al-based alloy could be an interesting approach to be used by amputee people. In this scenery, this paper aims to produce and characterize Ti-(10-x) Al-xV (x = 0, 2, and 4 wt%) alloys for potential use as single-axis knee prostheses for the first time. The samples were characterized by chemical and phase composition, density, structure, microstructure, and selected mechanical, electrochemical, and tribocorrosion properties. Their processing cost was estimated based on the pricing of the raw materials.

2. Materials and methods

Ti-(10-x)Al-xV (x = 0, 2, and 4 wt.%) samples were produced from commercially pure Ti (CP-Ti grade 2) ¹⁴, pure Al, and Ti-6Al-4V (CP-Ti grade 5) ⁸ after cleaning in aqueous ultrasonic bath and separation in the corresponding mass proportion. The ingots were cast in an argon arc-melting furnace with a water-cooled copper crucible and tungsten electrode. The chamber was previously cleaned in a vacuum of 10^{-3} Torr and later purged with argon gas until 10^2 Torr. The samples were re-melted five times to ensure adequate chemical mixing. Then, the samples were submitted to a homogenization heat treatment at a vacuum of 10^{-5} Torr, a heating rate of $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, a plateau of 1273 K, for 21.6 ks, and the furnace cooled. Later, the samples were hot-rolled at 1273 K, with a thickness reduction of around 5 mm, and air-cooled. Finally, the samples were solutionized at 10^{-5} Torr, in 1173 K, for 7.2 ks, and water quenched for stress relief and microstructural recrystallization.

In the semi-quantitative chemical analysis and elemental mapping mode, the chemical composition was assessed by X-ray dispersive spectroscopy (EDS; Inca X-Act detector, Oxford Inc.). Density values were acquired using Archimedes' principle and a digital balance (0.0001 g) at room temperature and compared to the theoretical values obtained from the weighted average of the alloying elements. The phase composition was evaluated by X-ray diffraction (XRD; Rigaku diffractometer, MiniFlex 600 model) at 40 kV and 15 mA, Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.1544\text{ nm}$), fixed time mode, step-size of 0.02° , and collecting time of 1.6 s. Structural parameters were calculated by Rietveld's method, using GSAS

software and EXPGUI interface, with crystallographic datasheets from the Ti's phase (ICSD: α -Ti #43416 and β -Ti #44391) and standard Y_2O_3 sample for instrumental contribution. Specific details about the refinement quality can be found in Supplementary Material 1. Microstructural characteristics were revealed by optical microscopy (OM; Olympus BX51M microscope) and scanning electron microscopy (SEM; EVO LS15 microscope, Carl Zeiss Inc.). For this, the samples were previously submitted to standard metallographic procedures composed of SiC waterproof paper grinding (#180 to #1500), polishing with alumina (0.25 μ m) and silica (0.10 μ m) colloidal suspensions, and etching in Kroll's solution.

Mechanical properties were evaluated by Vickers micro-hardness (HVM-2 hardener, Shimadzu Inc., 0.300 kgf for 15 s), Young's modulus, and damping factor (excitation impulse method, Sonelastic equipment, ATCP Physical Engineering Inc.). Electrochemical properties were evaluated by open circuit potential (OCP, 3.6 ks), potentiodynamic polarization (PDP, -1 to 2 V, scan rate of 10 mV.s⁻¹), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS, 10⁻¹ to 10⁶ Hz, amplitude of 10 mV, and 10 points per decade) tests. The sample was set up as a working electrode, an Ag/AgCl electrode as a reference, and a Pt disc as a counter electrode. The tests were performed in a simulated marine solution (3.5% NaCl) at room temperature, using a potentiostat (Metrohm Autolab Inc) coupled with an impedance module. The results were analyzed by the NOVA software 2.1 version. Details about the EIS fitting of the data are shown in Supplementary material 2. Tribocorrosion behavior was evaluated in the same conditions as the electrochemical tests, having the sliding of an alumina sphere (diameter of 6 mm) under a load of 1.55 N for 1.8 ks and frequency of 1 Hz. SEM and confocal laser microscopy (DCM3D equipment, Leica Inc.) imaging later analyzed the wear track, which was also used to calculate the average (R_a) and root mean square (R_{rms}) roughness. The tests were taken in triplicate for accurate calculation of the average values. Some results were compared to CP-Ti grade 4, a commonly used material for manufacturing medical implants.

3. Results and Discussion

Fig. 1 shows the EDS results for the samples after solution heat treatment. The average chemical composition of the samples acquired from three distinct areas (Fig. 1a) magnified at 1000x remained close to the nominal values (deviation below 1%). The elemental mapping (Fig. 1b) collected in the same magnification depicted a good distribution of the alloying elements without a precise formation of agglomerates at the scale of dozens of micrometers.

The results followed the chemical specifications of the ASTM F136 standard [2] and ensured that the processed samples had good quality for the study.

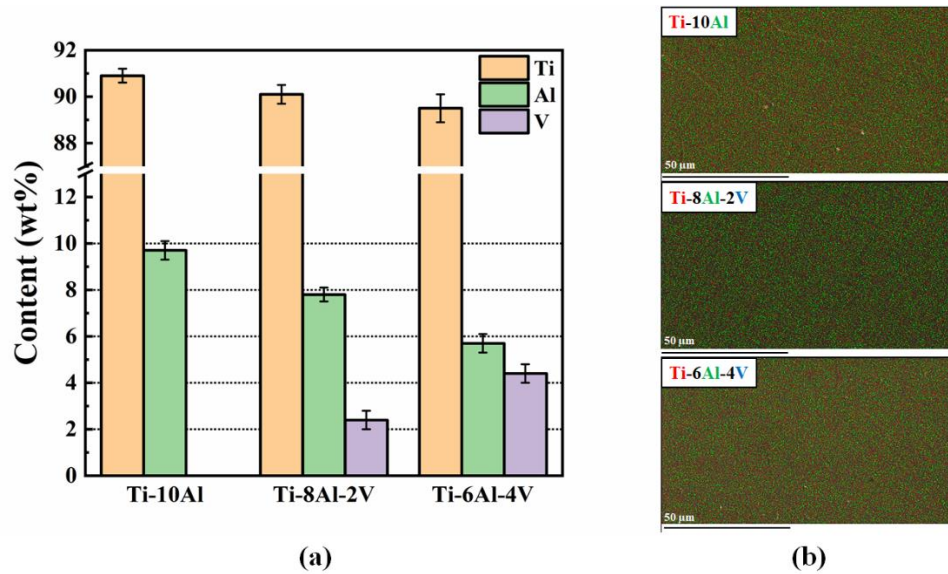


Fig. 1 – EDS chemical analysis: (a) Semi-quantitative results and (b) Elemental mapping.

The phase composition of the samples verified by the XRD results is exhibited in Fig. 2. The XRD patterns (Fig. 2a) of the Ti-(10-x) Al-xV ($x = 0, 2$, and 4 wt.%) samples indicated diffracted peaks related to the hexagonal close-packed structure (α -Ti phase). Zoom in the region of interest (Fig. 2b) shows the formation of a minor amount of body-centered cubic structure (β -Ti phase) with the V addition, evidenced by the decay on the intensity of $(002)_\alpha$ and $(101)_\alpha$ peaks and the appearance of a tiny peak around 39.5° related to $(110)_\beta$ peak in the Ti-6Al-4V sample. This result originated from the α - and β -stabilizer action of the Al and V atoms, respectively, which can modify the β -transus temperature of the Ti when used as alloying elements¹⁰.

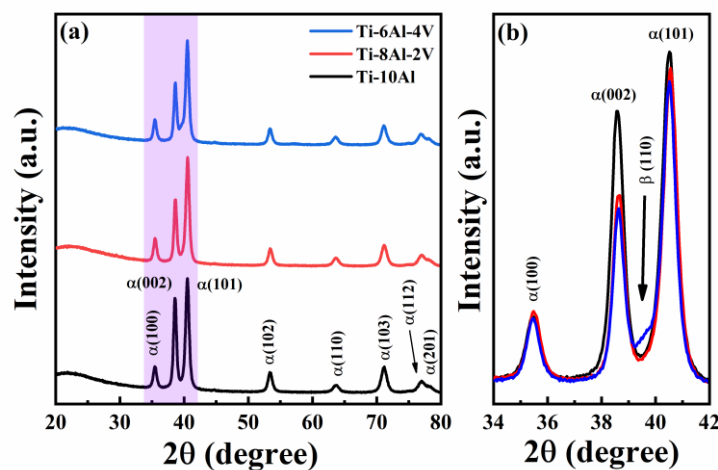


Fig. 2 – Phase composition analysis: (a) extended and (b) zoomed XRD profiles.

The phase proportion and cell parameters of the Ti-(10-x) Al-xV ($x = 0, 2$, and 4 wt.%) samples obtained from the Rietveld refinement are shown in Fig. 3. The results indicate an apparent $\alpha \rightarrow \beta$ phase transformation with the addition of V in the solid solution, changing from α - to $\alpha+\beta$ -type Ti alloy. For example, the Ti-10Al sample displayed a single α phase, with cell parameters significantly lower than the CP-Ti ($a_\alpha = 0.2951$ nm and $c_\alpha = 0.4684$ nm), which can be related to the minor metallic radius of Al (0.143 nm) compared to Ti (0.147 nm)^{10,15}. However, the amount of V gradually increased the α and β cell parameters due to its higher metallic radius (0.205 nm)^{15,16}. As well as in the α phase, the a_β values were also lower than the CP-Ti (0.3311 nm)¹⁰, indicating that the Al and V atoms were diluted in both phases. Similar results were found by Slokar, Matkovic, and Matkovic¹⁷ for some Ti-Cr-Nb alloys, whose noted significant variation of the α and β phase cell parameters with the atomic radius of the alloying elements.

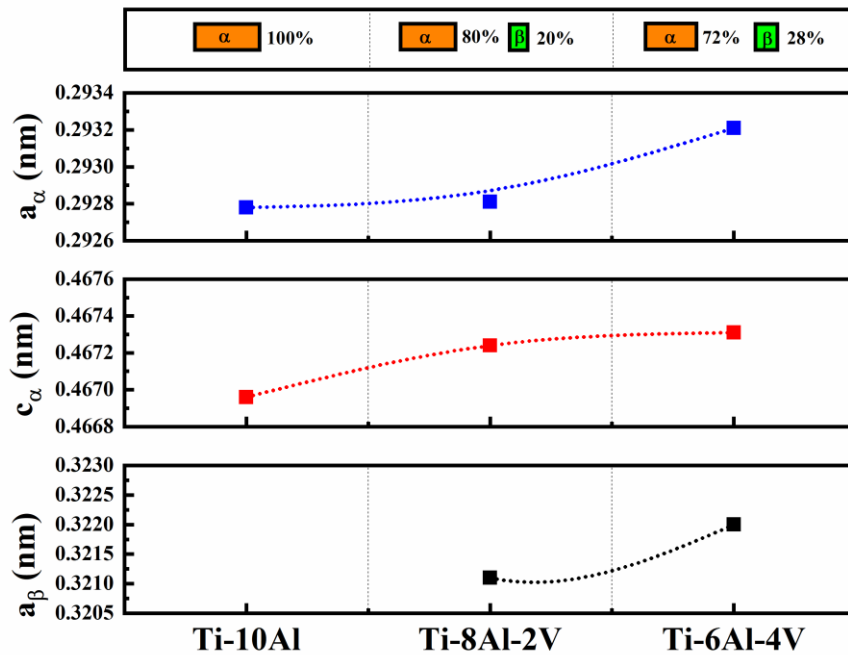


Fig. 3 – Phase composition and cell parameters.

Microstructural aspects of the Ti-(10-x) Al-xV ($x = 0, 2$, and 4 wt.%) samples are depicted in Fig. 4, which depicts OM together with SEM images collected using secondary (SE) and backscattered electron (BSE) beams. The red dotted square represents the region of SEM imaging. The Ti-10Al sample was composed of some elongated grains of α phase with dimensions of some hundreds of micrometers. In contrast, the Ti-8Al-2V sample presented plates of α phase permeated by some acicular structures typical of the martensitic α' phase. The SE-SEM imaging of the martensitic region revealed the presence of some irregular

precipitates of the β phase. The Ti-6Al-4V sample also displayed lamellae-shaped α phase and a basket wave pattern resulting from $\alpha' + \beta$ phases. The corresponding SE-SEM imaging indicated more precipitation of the β phase through the α' phase. The BSE-SEM images exhibited some dark spots naturally resulting from the metallographic etching process, with some tendency to appear Z-contrast in the α'/β boundary, resulting from the preferential location of the alloying elements with different atomic numbers (Ti = 22, Al = 13, and V = 23)¹⁵. It is well known that the combination of β -stabilizer elements with proper heat treatment can induce the precipitation of metastable phases, such as the martensitic α' phase, which is formed with a low quantity of alloying elements¹⁸. As the solutionized samples suffered water quenching from temperatures above the β -transus, it provoked $\beta \rightarrow \alpha'$ phase transformation together with the natural $\beta \rightarrow \alpha$ during the cooling. The martensitic α' phase has a distorted hexagonal-close packed crystal structure with the same spatial group of α -Ti¹⁹. Thus, this phase was impossible to be distinguished by using conventional XRD measurements.

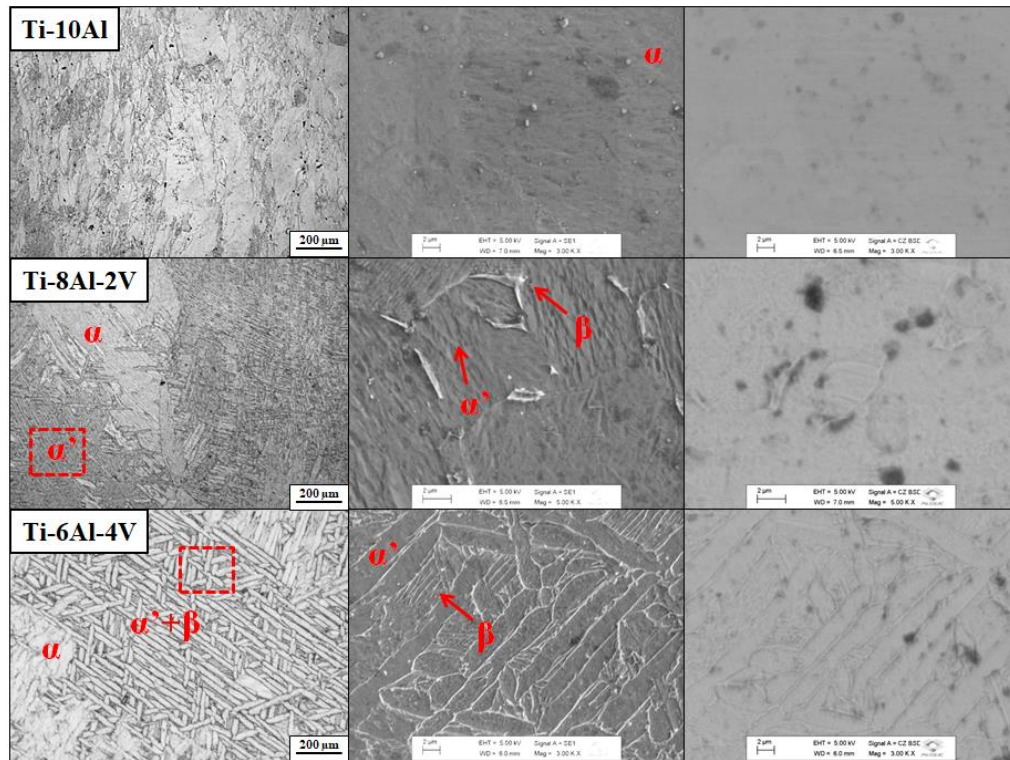


Fig. 4 – Microstructural analysis: OM (left), SE-SEM (middle), and BSE-SEM (right) imaging.

The samples' density and mechanical properties values compared to CP-Ti for Ti-(10-x) Al-xV (x = 0, 2, and 4 wt.%) samples are shown in Fig. 5. The experimental density values (Fig. 5a) exhibited the same trend as the theoretical values, gradually increasing with the V addition. The increment in the density values is produced by the higher density value of V

(6.11 g.cm^{-3}) when compared to Ti (4.51 g.cm^{-3}) and Al (2.70 g.cm^{-3})¹⁵, even though all the samples presented values below the CP-Ti. From the amputee's point of view, light materials can be an advantage for manufacturing knee prostheses once it could result in minor efforts to get mobility¹. The selected mechanical properties of the samples are compared to the CP-Ti as depicted in Fig. 5b. The Young's modulus remained below the CP-Ti, showing step decay with the amount of V, provided by the precipitation of metastable α' and β phases¹⁰. As earlier reported, materials with low Young's modulus, close to the human cortical bones ($\sim 30 \text{ GPa}$), can supply proper transmission of biomechanical loads, avoiding bone atrophy caused by the stress shielding effect⁵. Contrarily, the Vickers micro-hardness values were higher than CP-Ti, resulting in solid solution and phase precipitation hardening mechanisms provoked by the alloying elements and the metastable phases^{18,20}. The slight decrease of micro-hardness with the amount of V resulted in less hardener than Ti in solid solution²¹. Hardness is directly related to mechanical strength, so hard metallic materials can exhibit favorable mechanical properties for prostheses. Regarding the damping factor (Q^{-1}), the Ti-10Al sample exhibited a higher value than the samples, highlighting its ability to absorb mechanical vibrations without significant deformation. High-damping materials can provide better support for mechanical loads without failure, which could be helpful for load-bearing biomedical materials²². From the mechanical point of view, the potential applicability for use as knee prostheses can be listed as $\text{Ti-10Al} > \text{Ti-8Al-2V} > \text{Ti-6Al-4V} > \text{CP-Ti}$.

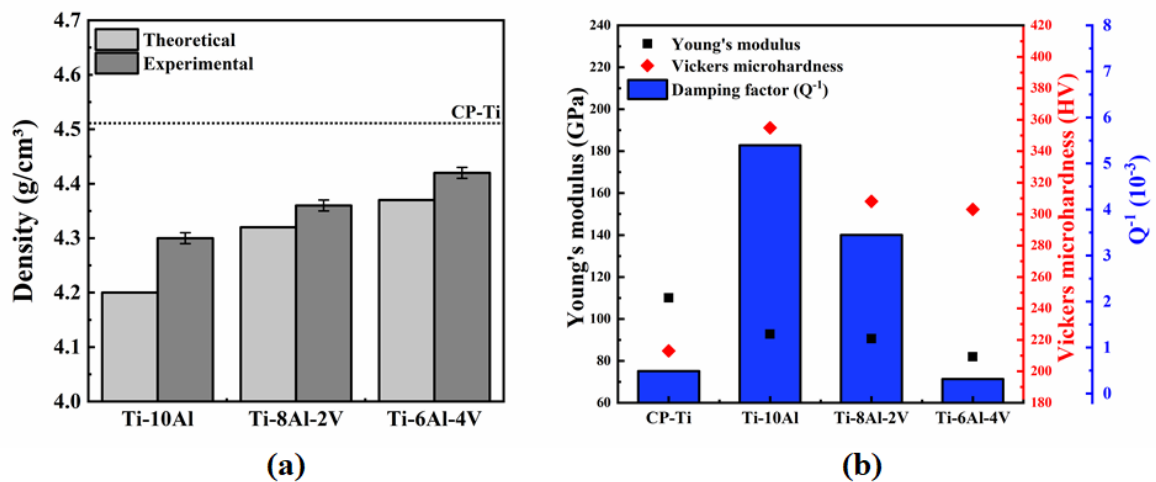


Fig. 5 – Selected properties: (a) density and (b) mechanical values.

The results obtained from the electrochemical tests conducted in simulated marine solution (3.5% NaCl) for Ti-(10-x) Al-xV ($x = 0, 2$, and $4 \text{ wt.}\%$) samples are shown in Fig. 6. The OCP (Fig. 6a) values of the Ti-10Al sample had the noblest behavior, indicating a more stable passive oxide layer on the surface. The PDP (Fig. 6b and Table 1) results indicate that

all samples possessed a corrosion potential (E_{corr}) below the CP-Ti with a slightly higher corrosion current (j_{corr}), which could indicate minor resistance to polarization and degradation of the surface. However, the polarization resistance (R_p) and corrosion rate (C_R) values remained at the same magnitude, indicating similar behavior against the simulated marine solution. In addition, considering that the Ti-6Al-4V sample is already commercially used as a biomedical metallic material, the other samples exhibited suitable results for the application as knee prostheses. Furthermore, in the cathodic region at higher potentials, CP-Ti was more susceptible to pitting due to the typical oscillations after the passive layer breaking, while the other samples remained stabilized. The Nyquist plot from the EIS results is shown in Fig. 6c, where an apparent single semi-circle can be seen in all samples. The diameter of the semi-circle for the Ti-10Al sample was the largest, indicating a probable higher polarization resistance than the other samples ²³. The equivalent electrical circuit in Fig. 6e shows a combination of a resistive component from the solution and a single parallel electrical circuit from the oxide layer, denoted by a Randles circuit. The circuit comprised the polarization resistance of the solution (R_s) and oxide layer (R_p), and a constant phase element (CPE). Chávez-Díaz et al. ²⁴ reported that the passive layer of the Ti-6Al-4V alloy is composed mainly of TiO_2 and its suboxides (TiO and Ti_2O_3), and a minor amount of Al_2O_3 , which positively contributed to increasing the corrosion resistance in Hank's solution. From the EIS fitted parameters indicated in Table 2, it is possible to observe that the samples possessed higher polarization resistance value of their oxides (R_p) compared to the CP-Ti, indicating significant protection against the simulated marine environment. The Bode diagram (Fig. 6d) shows that CP-Ti at low frequency has similar resistance to the other samples, which means an excellent behavior of the protective layer of TiO_2 . On the other hand, at high frequency, CP-Ti presented the highest capacitance among the samples, allowing a significant passage of electrons through the surface and the occurrence of degradation mechanisms. The phase constant exponent α denotes the electrical behavior of the CPE component, being all results obtained from the oxides were closer to the 1.0 value and indicated a capacitive characteristic. Still, the Ti-Al-V samples exhibited minor ones, indicating a tendency for resistive behavior. As it is known, a capacitive behavior indicates that ordered charges on the surface are permissible for electrons to pass through it. In contrast, the resistive behavior forms a protective layer that does not allow the passage of electrons ²⁵. The material's corrosion resistance against simulated marine solutions permits the usage of prostheses in seawater environments ²⁶, increasing the life quality and integration of the amputee in society. From the

electrochemical point of view, the samples can be classified as Ti-10Al > CP-Ti > Ti-8Al-2V > Ti-6Al-4V.

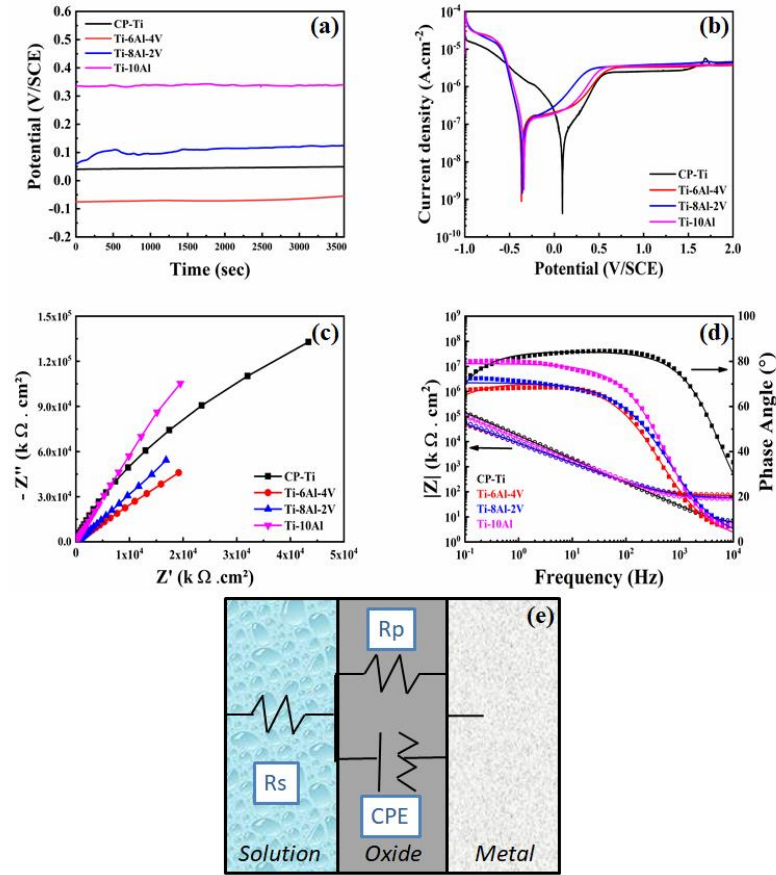


Fig. 6 – Electrochemical analysis: (a) OCP, (b) PDP, (c) and (d) EIS results, and (e) equivalent electric circuit.

Table 1 – Tafel parameters obtained from the PDP curves.

	CP-Ti	Ti-10Al	Ti-8Al-2V	Ti-6Al-4V
E_{corr} (V)	0.09	- 0.34	- 0.35	- 0.37
j_{corr} (A.cm ⁻²)	5.2×10^{-8}	5.9×10^{-7}	1.3×10^{-7}	8.6×10^{-7}
R_p (Ω)	6.0×10^5	3.6×10^5	3.4×10^5	3.8×10^5
CR (mm/year)	0.1×10^{-5}	2.3×10^{-5}	0.5×10^{-5}	0.3×10^{-5}

Table 2 – EIS parameters obtained from the equivalent electric circuits.

	CP-Ti	Ti-10Al	Ti-8Al-2V	Ti-6Al-4V
R_s (Ω)	5.05	53.95	55.77	69.71
R_p (Ω)	5.76×10^5	1.10×10^{12}	1.10×10^{12}	4.56×10^5
CPE (C)	1.01×10^{-5}	1.46×10^{-5}	2.70×10^{-5}	2.76×10^{-5}
α	0.94	0.88	0.78	0.79

The roughness values of the Ti-(10-x) Al-xV (x = 0, 2, and 4 wt.%) samples taken before and after the electrochemical tests are compared in Fig. 7. It is possible to note that the corrosive mechanisms that occurred on the surface resulted in significant changes in the R_a e

R_{rms} values in all samples. Rough surfaces can indicate the presence of pitting corrosion and more tendency to corrosion²⁷. Chi, Yi, and Liu²⁸ found a significant effect of roughness on the electrochemical properties and pitting corrosion in the Ti-6Al-4V alloy in an acidic HCl-based solution once the irregular topography somehow delays the oxide passivation of the surface. In this sense, the Ti-10Al and Ti-6Al-4V samples, which exhibited minor variations in the roughness values, depicted the most favorable results.

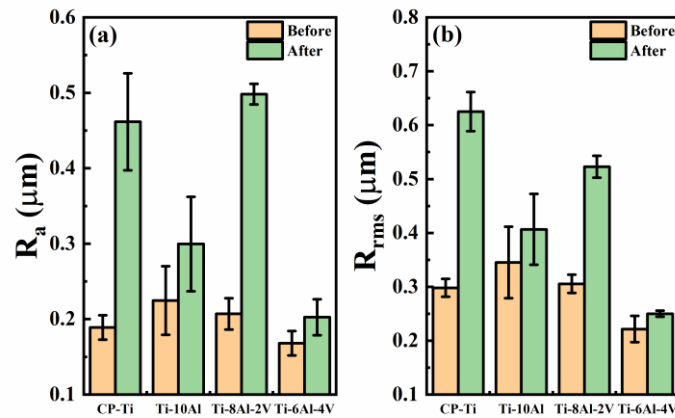


Fig. 7 – Roughness changes with the electrochemical analysis: (a) R_a and (b) R_{rms} values.

The OCP values of the Ti-(10-x) Al-xV ($x = 0, 2$, and 4 wt.%) samples recorded during the tribocorrosion test and the corresponding COF values are shown in Fig. 8. Overall, the results followed the typical characteristics of biomedical Ti alloys when submitted to wear and corrosion mechanisms in aqueous corrosive environments²⁹. During the sliding friction (Fig. 8a), the OCP values decayed sharply for all samples due to the removal of the passive oxide layer by the counter body (depassivation). Regarding the initial and final OCP values, CP-Ti showed a more significant gap, indicating that the samples produced were nobler due to their more positive OCP to CP-Ti during sliding. The rugged curves were higher in CP-Ti, resulting from the constant removal and repassivation of the oxide layer and the deposition of tribolayers on the surface from the debris. However, as this debris can also be released into the human body, they had a noticeable impact on cytokines production, which can decay cell viability³⁰. The Ti-10Al sample exhibited the noblest OCP values, indicating better surface stability during the sliding. With the sliding stopping, all samples depicted better repassivation ability than the CP-Ti, as indicated by the higher OCP values. Although the most stable after repassivation was the Ti-6Al-4V because the line is almost straight, the Ti-10Al had the best tendency to repassivation on return when compared to all the studied alloys. Despite this, all samples' COF values remained almost the same (around $0.30 - 0.40$). Thus,

from the tribocorrosion point of view, the samples can be classified as $\text{Ti-10Al} > \text{Ti-8Al-2V} > \text{Ti-6Al-4V} > \text{CP-Ti}$.

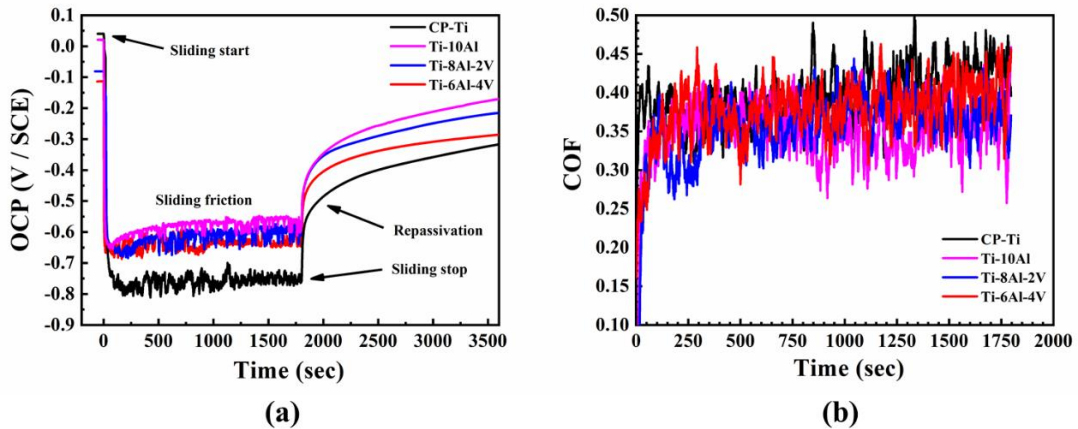


Fig. 8 - Tribocorrosion analysis: (a) OCP and (b) COF results.

The confocal 3D laser imaging for Ti-(10-x) Al-xV ($x = 0, 2$, and 4 wt.%) samples are shown in Fig. 9. It is possible to evaluate the topography of the wear track resulting after the tribocorrosion test. The width of the wear track of the samples remained lower than the CP-Ti, indicating better tribocorrosion resistance and minor wear volume. All the wear tracks presented typical grooves resulting in abrasive wear with the counter body³¹. The SEM images (Fig. 9b and 9c) show that the wear track of the Ti-10Al sample seemed flatter with some amount of deposited tribolayer plates originating from the deposition of wear debris, which is typical of adhesive wear. The samples depicted a wear track with a width of around 300 μm while the CP-Ti presented 500 μm . Feyzi et al.³² reported the same wear mechanisms and investigated the effect of normal force and the applied potential on the tribocorrosion behavior of the Ti-6Al-4V alloy in PBS (Phosphate-Buffered Saline) solution.

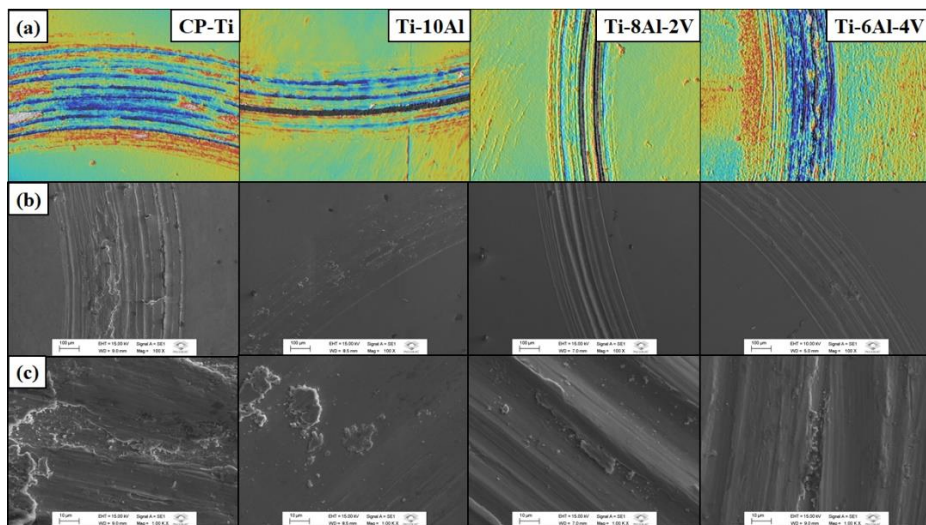


Fig 9 – Topography of the wear tracks: (a) confocal 3D laser imaging at 10x and SE-SEM imaging at (b) 100x and (c) 1000x.

Fig. 10 shows an estimate of the price to manufacture the material based only on the market pricing of the raw materials. It compared the average world price (US\$ per kg) for the CP-Ti grade 2, pure Al, and Ti-6Al-4V reported by the Berkeley Lab (www.materialslab.org). The estimated price of the Ti-(10-x) Al-xV ($x = 0, 2$, and 4 wt.%) alloys was calculated from the weighted values of the raw materials used in this study. Pure Al has elevated recyclability and the Ti-6Al-4V alloy is primarily marketed worldwide, so their pricing is lower than the CP-Ti. As a result, using these materials as alloying elements provided more attractive price values for the Ti-10Al and Ti-8Al-2V alloys. Thus, considering the mechanical, electrochemical, and tribocorrosion properties, the Ti-10Al alloy could be the best choice for manufacturing single-axis knee prostheses, ensuring low cost and usage for the long term.

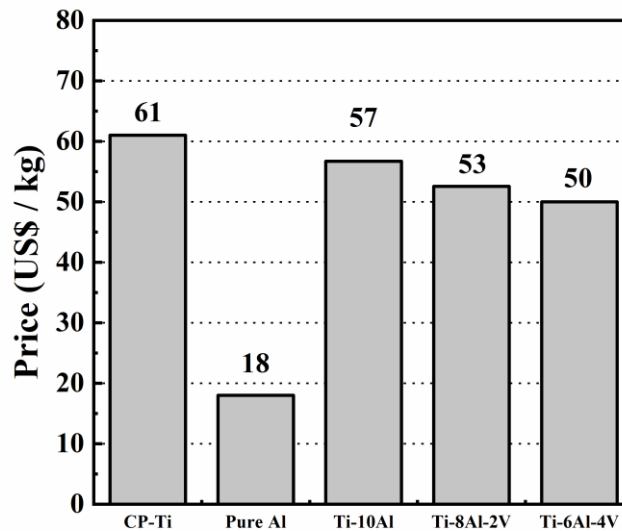


Fig. 10 – Estimated price to manufacture the samples.

4. Conclusions

Ti-(10-x) Al-xV ($x = 0, 2$, and 4 wt%) samples were produced and characterized for potential application as single-axis knee prostheses. The samples exhibited an excellent mixture of the alloying elements on the scale of dozens of micrometers, having a primary α phase with minor amounts of metastable α' and β phase induced by the β -stabilizer V alloying in the solid solution. The cell parameters changed with the chemical composition, depending on the atomic radius of the substitutional Al and V elements. The microstructure was initially composed of α phase elongated grains, changing from a basketweave structure typical of dual $\alpha' + \beta$ phase. Due to the chemical and phase composition, the Vickers microhardness, Young's modulus, and damping factor changed gradually. The electrochemical tests indicated adequate corrosion resistance against the simulated marine solution (3.5% NaCl). The

tribocorrosion tests also depicted exciting results for the application, being the wear track evidence of abrasive and adhesive wear mechanisms. The Ti-10Al samples exhibited the best mechanical, electrochemical, and tribocorrosive properties for usage as a single-axis knee component, especially attractive price concerning CP-Ti grade 2, giving new horizons for novel developments of Ti-based alloys targeted for an external prosthesis. Further research on the advanced manufacturing of porous Ti-10Al, such as by using 3D printing technologies, can benefit in reducing the weight and costs of the prosthesis without significantly impairment of these properties.

5. References

1. Tran, M., Gabert, L., Hood, S. & Tommaso Lenzi. A lightweight robotic leg prosthesis replicating the biomechanics of the knee, ankle, and toe joint. *Sci. Robot.* **7**, 88–100 (2022).
2. Mohanty, R. K., Mohanty, R. C. & Sabut, S. K. A systematic review on design technology and application of polycentric prosthetic knee in amputee rehabilitation. *Phys. Eng. Sci. Med.* **43**, 781–798 (2020).
3. Sun, Y. *et al.* Review of Recent Progress in Robotic Knee Prosthesis Related Techniques: Structure, Actuation and Control. *J. Bionic Eng.* **18**, 764–785 (2021).
4. Windrich, M., Grimmer, M., Christ, O., Rinderknecht, S. & Beckerle, P. Active lower limb prosthetics: a systematic review of design issues and solutions. *Biomed. Eng. Online* **15**, 140 (2016).
5. Zhang, L. C. & Chen, L. Y. A Review on Biomedical Titanium Alloys: Recent Progress and Prospect. *Adv. Eng. Mater.* **21**, 1–29 (2019).
6. Kaur, M. & Singh, K. Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. *Mater. Sci. Eng. C* **102**, 844–862 (2019).
7. SHao, L. *et al.* β -Ti Alloys for Orthopedic and Dental Applications: A Review. *Coatings* **11**, 1446 (2021).
8. F136-13. Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401). 5 (2021).
9. Liu, S. & Shin, Y. C. Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: A review. *Mater. Des.* **164**, 107552 (2019).
10. Sidhu, S. S., Singh, H. & Gepreel, M. A. H. A review on alloy design, biological response, and strengthening of β -titanium alloys as biomaterials. *Mater. Sci. Eng. C* **121**, (2021).
11. Bodunrin, M. O. & Chown, L. H. Towards the development of experimental ($\alpha + \beta$) Ti-Al-V-Fe alloys. *Mater. Today Proc.* **38**, 663–668 (2021).
12. Song, T. *et al.* Improvement of corrosion and wear resistance of novel Zr-Ti-Al-V alloy with high strength and toughness by thermal nitridation treatment. *Corros. Sci.* **208**, 110685 (2022).
13. Kotov, A. D., Postnikova, M. N., Mosleh, A. O., Cheverikin, V. V. & Mikhaylovskaya, A. V. Microstructure and Superplastic Behavior of Ni-Modified Ti-Al-Mo-V Alloys. *Metals (Basel)*. **12**, 741 (2022).
14. F67-06. Standard specification for unalloyed titanium, for surgical implant applications

- (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700). 5 (2006).
15. Rumble, J. *Handbook of Chemistry and Physics*. (CRC Press, 2019).
 16. Lindwall, G. *et al.* Diffusion in the Ti-Al-V System. *J. Phase Equilibria Diffus.* **39**, 731–746 (2018).
 17. Slokar, L., Matković, T. & Matković, P. Alloy design and property evaluation of new Ti-Cr-Nb alloys. *Mater. Des.* **33**, 26–30 (2012).
 18. Kolli, R. & Devaraj, A. A Review of Metastable Beta Titanium Alloys. *Metals (Basel)*. **8**, 506 (2018).
 19. Motyka, M. Martensite formation and decomposition during traditional and am processing of two-phase titanium alloys—an overview. *Metals (Basel)*. **11**, 1–18 (2021).
 20. Wan, Y. *et al.* First-principles calculations of structural, elastic and electronic properties of second phases and solid solutions in Ti–Al–V alloys. *Phys. B Condens. Matter* **591**, 412241 (2020).
 21. Shen, J. *et al.* Effects of titanium concentration on microstructure and mechanical properties of high-purity vanadium alloys. *Mater. Des.* **224**, 111390 (2022).
 22. Tsai, M. H. *et al.* Effect of heat treatment on the microstructures and damping properties of biomedical Mg-Zr alloy. *J. Alloys Compd.* **509**, 813–819 (2011).
 23. Yang, X., Dong, X., Li, W., Feng, W. & Xu, Y. Effect of solution and aging treatments on corrosion performance of laser solid formed Ti-6Al-4V alloy in a 3.5 wt. % NaCl solution. *J. Mater. Res. Technol.* **9**, 1559–1568 (2020).
 24. Chávez-Díaz, M. P. *et al.* XPS and EIS studies to account for the passive behavior of the alloy Ti-6Al-4V in Hank's solution. *J. Solid State Electrochem.* **23**, 3187–3196 (2019).
 25. Eliaz, N. Corrosion of metallic biomaterials: A review. *Materials (Basel)*. **12**, (2019).
 26. Wang, Y. *et al.* Improvement in the tribocorrosion performance of CrCN coating by multilayered design for marine protective application. *Appl. Surf. Sci.* **528**, 147061 (2020).
 27. Sivakumar, B., Pathak, L. C. & Singh, R. Role of surface roughness on corrosion and fretting corrosion behaviour of commercially pure titanium in Ringer's solution for bio-implant application. *Appl. Surf. Sci.* **401**, 385–398 (2017).
 28. Chi, G., Yi, D. & Liu, H. Effect of roughness on electrochemical and pitting corrosion of Ti-6Al-4V alloy in 12 wt.% HCl solution at 35 °C. *J. Mater. Res. Technol.* **9**, 1162–1174 (2020).
 29. Correa, D. R. N. *et al.* Tribocorrosion behavior of β -type Ti-15Zr-based alloys. *Mater. Lett.* **179**, 118–121 (2016).
 30. Costa, B. C. *et al.* Exposure effects of endotoxin-free titanium-based wear particles to human osteoblasts. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **95**, 143–152 (2019).
 31. Liu, Y., Zu, X., Qiu, S. & Huang, X. Improvement of tribological behavior of a Ti-Al-V alloy by nitrogen ion implantation. *Rare Met.* **25**, 309–314 (2006).
 32. Feyzi, M., Fallahnezhad, K., Taylor, M. & Hashemi, R. The Tribocorrosion Behaviour of Ti-6Al-4 V Alloy: The Role of Both Normal Force and Electrochemical Potential. *Tribol. Lett.* **70**, (2022).

Acknowledgements

The authors thank Professor Oscar Balancin and Mr. Rover Belo from the Materials Engineering Department (DEMA – UFSCar – São Carlos) for the use of hot-rolling

equipment, Mr. Hamilton José de Mello from Engineering School (FEB –UNESP – Bauru) for the use of microdurometer equipment, and Mr. Williams Govedise from School of Sciences (FC – UNESP – Bauru) for the assistance in the samples' processing. The Institute for Advanced Studies of Ocean (IEMAR – UNESP – São Vicente) for the usage of electrochemical equipment. This study was funded by CNPq (grants #407251/2018-9 and #314810/2021-8), FAPEAM (grant #001/2019-PROPG-CAPE/FAPEAM), and FAPESP (grant #13921-3/2021) funding agencies.

Author contributions:

B.O.P.: Conceptualization, Methodology, Investigation, Data curation, Writing – original draft;

J.E.T.: Investigation, Data curation, Writing – original draft;

C.R.G.: Methodology, Resources, Data curation, Writing – original draft;

E.L.G.: Methodology, Data curation, Writing – review;

C.A.F.P.: Methodology, Resources, Data curation, Resources, Writing – review;

A.A.S.: Methodology, Resources, Data curation, Writing – review;

P.N.L.: Methodology, Resources, Data curation, Writing – original draft;

F.M.L.P.: Methodology, Resources, Data curation, Resources, Writing – review;

D.R.N.C.: Conceptualization, Investigation, Data curation, Resources, Supervision, Funding acquisition, Writing – original draft.

Data availability:

The data can be shared under request to the e-mail address: diego.correa@unesp.br

Competing interests:

The authors declare no competing interests.

5. DISCUSSÃO

Como dito anteriormente, o uso do titânio se torna oneroso principalmente quando se busca a redução dos custos, pensando nisso, também foi levado em conta em que o Al é o metal mais reciclado no mundo para diminuição dos custos (BAUER, 2007).

A liga Ti-10Al foi a que obteve melhores resultados, melhor conjunto de propriedades após o tratamento térmico de solubilização demonstrando que a fase α atendeu os requisitos para possível aplicação biomédica dentre as ligas estudadas, além de resistência à tribocorrosão em que envolve contra falhas precoces, degradação e ação bacteriana (CORREA, 2015)

As ligas α são as mais utilizadas na indústria química e de engenharia. Quando comparadas a ligas com fase β , apresentam menor densidade, menor preço e maior módulo elasticidade, e com capacidade em sofrer deformações sem apresentação de rupturas (ALMEIDA, 2017). Microestruturas em escala fina aumentam a resistência, ductilidade e prolonga o período no aparecimento de trincas ou rachaduras (LEYENS; PETERS, 2003).

O efeito promovido pela adição de Al na liga, por ser um estabilizador da fase α , aumentou o comportamento de proteção à longo prazo por corrosão, resistência à oxidação e resistência mecânica (RIBEIRO, 2014).

O Al quando exposto na atmosfera se forma de imediato uma fina camada de óxido o que gera uma autoproteção de oxidações posteriores, exceto se for exposta a determinado material ou solução que seja capaz de destruir essa película invisível do óxido (ABAL, c1997).

O peso do Al é uma das suas principais características, sua densidade o destaca como um dos mais importantes entre os metais não ferrosos e de maior consumo anual, sua reciclagem consome 5% da energia que seria utilizada na produção do Al novo (TECNOLÓGICA, 2011).

Suas ligas são resistentes ao tempo e a vários ácidos, apresenta refletividade acima de 80%, alta resistência, condutibilidade térmica, coeficiente de dilatação térmica equivalente a duas vezes o do aço (ABAL, c1997).

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados é possível concluir:

- As amostras foram fundidas corretamente com ótima distribuição dos elementos de liga, comprovada pela técnica de EDS;
- Não houve impurezas metálicas em concentrações significativas;
- Alumínio por causa de seu baixo valor densidade, reduziu a densidade total da liga;
- Não ocorreu a presença de intermetálicos;
- Mapeamento químico indicaram homogeneidade sem formação de segregados;
- Nos difratogramas de raios X foram encontradas fase α na liga Ti-10Al e fases $\alpha+\beta$ para ligas Ti-8Al-2V e Ti-6Al-4V;
- Foi encontrada também a fase α' , mesmo possuindo a mesma estrutura HC da fase α é possível saber de sua existência por ser formada em resfriamento rápido, comprovada pelo diagrama de fases e microscopia óptica após tratamento de solubilização nas ligas Ti-8Al-2V e Ti-6Al-4V;
- Predominância da fase α , por possuir maior quantidade de Al que é um α estabilizador, comprovado no refinamento de Rietveld;
- Com a adição do elemento V as micrografias mostraram que as lamela mudam devido a formação de fase β ;
- Quanto maior porcentagem de V, maior é o parâmetro de rede;
- A liga Ti-10Al sem adição de V possuiu menor raio atômico, devido o V possuir o maior raio atômico comparado a todos os elementos de liga, representando a proximidade dos átomos e consequência maior módulo;
- A fase β apresenta módulo (81-90 GPa) inferior a fase α ;
- Após os tratamentos térmicos, as ligas Ti-8Al-2V e Ti-6Al-4V apresentaram estruturas acicular martensíticas, lamelares, equiaxiais, bimodais, colônia, Widmanstätten do tipo Basket-Weave;
- Liga Ti-10Al com maior microdureza caracteriza maior resistência ao desgaste, comprovado também posteriormente pelo ensaio de tribocorrosão;
- A liga Ti-10Al tem maior módulo elasticidade comparado a outras ligas, mas ainda inferior ao Ti-Cp;

- No fator amortecimento a liga Ti-10Al melhor traduz o atrito interno com sub-amortecimento;
- A liga Ti-10Al foi a que apresentou maior resistência ao desgaste no ensaio de tribocorrosão, assegurado pelas imagens de confocal e microscopia eletrônica de varredura apresentando a pista mais estreita, ranhuras suaves e menos profundas;
- O Ti-Cp grau 4 apresentou menor resistência ao desgaste em solução 3,5%NaCl apontando desgaste por abrasão e adesão, grandes ranhuras e partículas soltas na pista de desgaste;
- Nos ensaios de corrosão em solução salina, a curva de polarização da liga Ti10Al apresentou maior resistência à degradação;
- No resultado de EIS, o diâmetro do semicírculo Ti10Al foi o maior, indicando maior resistência a corrosão do que as outras ligas;
- No diagrama de Bode é possível observar o Ti-Cp em baixa frequência teve resistência semelhante as demais amostras;
- O sistema Ti-Al-V tendeu ao comportamento resistivo refletindo na formação de uma camada protetora, o que impede a passagem de elétrons;
- Rugosidade aumentou após corrosão e desgaste o que era esperado devido a degradação sofrida na superfície do material.

Os resultados obtidos após a condição o tratamento térmico de solubilização (condição #3), revelam que as amostras com alta quantidade de Al pode ter grande potencial para o uso na fabricação de joelhos monocêntricos, uma vez que combina propriedades interessantes com menor custo.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de trabalho futuro é indicado para melhor performance, realizar testes mecânicos como tração, compressão, flexão, fadiga e fratura, no qual nesse estudo não foram realizadas devido o número de amostras.

Análise de biocompatibilidade dessas ligas para verificação de possível aplicação em uso de implantes, além de conferir seguimento a pesquisa das condições que levam à falha dos biomateriais metálico.

Em relação, a fase de protetização estudar movimentos do coto, comparando a melhora entre a movimentação do joelho com quadril, grau de flexão ao sentar-se e levantar do paciente com uso da prótese de joelho.

REFERÊNCIAS

- ALCANTARA, Flavio. Membros Inferiores. **Ortopedia americana**, São Paulo, 2020. Disponível em: <<https://ortopediaamericana.com.br/blog/membros-inferiores/>>. Acesso em: 13 out. 2020.
- ALMEIDA, Gisele Fabiane Costa. **Estudo do comportamento mecânico em temperaturas elevadas da liga Ti-6Al-4V após tratamento térmico superficial de nitretação de plasma**. Tese (Doutorado em Ciências Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, p. 113, 2017.
- ALMEIDA, Tatiana das Chagas. **Estudo do mecanismo de corrosão pelo CO₂ em aço carbono via técnicas eletroquímicas em condições que incluem alta pressão e temperatura**. Tese (Doutorado em Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal. Rio de Janeiro, p. 189, 2017.
- AMERICANA, Ortopedia. **Um pouco da história dos joelhos para próteses**. YouTube, 2019. 1 vídeo (9 min). Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=Vq8GUWDXLTg>>. Acesso em: 02 nov. 2020.
- ARAUJO, Alan de Souza. Prótese de membros inferiores. **Webnode**, Salvador, © 2011. Disponível em: <<https://498d34f372.cbau-cdnwnd.com/3b98dc05e8438662d8a49925996b1f76/200000270-515d652577/Pr%C3%B3tese%20de%20membros%20inferiores.pdf>>. Acesso em: 09 out. 2020.
- BARBIN, Isabel Cristina Chagas. **Prótese e órtese**. Londrina: Editora e Distribuidora Educacional S.A, 2017. 168 p.
- BARROS, Ricardo. Ministério da Saúde lança licitação para registro de preços de órteses e próteses. **Gov.br**, Brasília, 2020. Disponível em: <<https://www.gov.br/saude/pt-br/centrais-de-conteudo/arquivos/coletiva-ortese-e-protese-pdf/view>>. Acesso em: 18 jul. 2022.
- BAUER, José Roberto de Oliveira. **Propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro e da liga Ti-6Al-4V fundidos em diferentes ambientes**. Tese (Doutorado em Odontologia) – Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 62, 2007.
- BERMINGHAM, M.J. *et al.* Microstructure of cast titanium alloys. **Materials forum**, v. 31, p. 84-89, 2007.
- BOYER, R; WELSH G; COLLINGS E.W. **Materials properties handbook: Titanium alloys**. Ohio: Publishing Company ASM International, 1994. 1169 p.
- BRASIL. Lei nº 13.146, de 6 de julho de 2015. **Institui sobre inclusão da pessoa com deficiência**. Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2015/lei/l13146.htm>. Acesso em: 02 nov. 2020.

BRASIL, Ministério da Saúde. Centro Especializado em Reabilitação – CER e Oficinas Ortopédicas. **Rede de cuidados à pessoa com deficiência no âmbito do SUS**. Brasil, 2020. 124 p.

BRASIL, Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção Especializada à Saúde. **Guia para Prescrição, Concessão, Adaptação e Manutenção de Órteses, Próteses e Meios Auxiliares de Locomoção**. Brasília, v.1, 2019. 105 p.

BRASIL, Ministério da Saúde. Secretaria de Gestão do Trabalho e da Educação na Saúde. **Confecção e manutenção de órteses, próteses e meios auxiliares de locomoção**, Brasília, v.1, 2013. 224 p.

CAPELA, J.M.V; CAPELA, M.V; MAGNANI, R. Generalização de um modelo linear de impedância eletroquímica. **Eclética Química**, v. 28, n. 1, p. 63-67, 2003.

COSSOLINO, Leiliane Cristina.; PEREIRA, Antônio Henrique Alves. Módulos elásticos: visão geral e métodos de caracterização. **ATCP**, 2010. Disponível em: <www.atcp.com.br/pt/produtos/caracterizacao-materiais.html>. Acesso em: 01 de maio 2023.

CHAMLIAN, Therezinha Rosane. Use of prostheses in lower limb amputee patients due to peripheral arterial disease. **Einstein**, São Paulo, v. 12, p. 440-446, 2014.

CHENG, Z. *et al.* Tribological properties of high-entropy alloys: A review. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 29, n. 3, p. 389-403, 2022.

CORREA, D.R.N. *et al.* Tribocorrosion behavior of β -type Ti-15Zr-based alloys. **Materials Letters**, v. 340, p. 118-121, 2016.

CORREA, Diego Rafael Nespeque. **Efeitos de elementos substitucionais e intersticiais nas propriedades mecânicas e na biocompatibilidade de ligas do sistema Ti-15Zr-xMo**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista. Bauru, p. 134, 2015.

COSTA, Natália de Araújo da. **Desenvolvimento de filmes de óxidos de titânio biofuncionalizados com gradiente estrutural e químico sobre a liga Ti-40Nb para aplicações em implantes osseointegrados**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista. Bauru, p. 103, 2020.

DONACHIE, M. J. **Titanium: A technical guide**. Second edition. Ohio: ASM International, 2000.381 p.

ENTENDA melhor a importância do Liner para amputados. **OTTOBOCK**, 2020. Disponível em: <<https://clinicas.ottobock.com.br/entenda-importancia-liner-amputados/>>. Acesso em: 14 out. 2020.

FONSECA, Yuri Resende. **Caracterização das ligas Ti-43Nb e Ti-30Nb-8Zr**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, p. 96, 2016.

FUNDAMENTOS e aplicações do alumínio. **ABAL**, © 1997-2023. Disponível em: <<http://abal.org.br/aluminio/vantagens-do-aluminio/>>. Acesso em: 18 out. 2020.

GALLAGHER, James. Quantos passos você dá por dia? Dados globais de celulares mostram que brasileiro anda pouco. **BBC NEWS**, São Paulo, 12 de jul. de 2017. Disponível em: <<https://www.bbc.com/portuguese/geral-40584592>>. Acesso em: 13 fev. 2023.

JOAQUIM, Thiago Donato. **Estudo da influência dos envelhecimentos simples e duplex no comportamento à corrosão da liga Ti-6Al-4V**. Dissertação (Mestrado em Ciência em Materiais para Engenharia). Universidade Federal. Itajubá, p. 70, 2020.

KAUR, M.; SINGH, K. Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 102, p. 844-862, 2019.

KURODA, P.A.B. *et al.* Effect of Thermomechanical Treatments on the Phases, Microstructure, Microhardness and Young's Modulus of Ti-25Ta-Zr Alloys. **Materials**, v. 12, 3210, 2019.

LANDUCI, Michel Cinto. **Caracterização das propriedades mecânicas de biomateriais metálicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista. Bauru, p. 90, 2016.

LESÕES no joelho precisam de tratamentos específicos. **GZH**, Porto Alegre, 08 de out. de 2010. Disponível em: <<https://gauchazh.clicrbs.com.br/comportamento/noticia/2010/10/lesoes-no-joeelho-precisam-de-tratamentos-especificos-3068109.html>>. Acesso em 13 fev. 2023.

LEYENS, C. PETERS, M.; **Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications**. Weinheim: Publishing company WILEY-VCH, 2003. 532 p.

LIN, Y.C. *et al.* Effects on initial microstructures on hot tensile deformation behaviors and fracture characteristics of Ti-6Al-4V alloy. **Materials Science & Engineering**, v. 711, p. 293-302, 2018.

LINER: Veja a importância para os amputados. **BIONICENTER**, 2021. Disponível em: <<https://bionicenter.com.br/liner-veja-a-importancia-para-os-amputados/>>. Acesso em: 23 jul. 2022.

LIPPERT, L. S. **Cinesiologia Clínica e Anatomia**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2008. 324 p.

MARTENDAL, Caroline Pereira. **Titânio e suas ligas**. Engenheiro de Materiais, 2016. Disponível em: <<https://engenheirodemateriais.com.br/2016/01/27/titanio-e-suas-ligas/>>. Acesso em: 19 ago. 2022.

MATEMÁTICA melhora reciclagem do alumínio. **TECNOLÓGICA**, 2011. Disponível em: <https://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=reciclagem-aluminio&id=010125110919#.Y_WEISbMLrc> Acesso em: 29 mar. 2022.

MATOS, Vitor. **1 Órtese e prótese – níveis de amputação**. YouTube, 2019. 1 vídeo (11 min). Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=b3PW8B6Xvy4>>. Acesso em: 01 out. 2020.

MÉDICO, Portal do. Portal do médico: maior marketplace da saúde, [s.d.]. Página inicial. Disponível em: <<https://www.portaldomedico.com/>>. Acesso em: 25 jul. 2022.

MOORE, Keith L.; DALLEY, Arthur F.; AGUR, Anne M. **Clinically oriented anatomy**. Seventh edition. Philadelphia: Publishing company Guanabara Koogan LTDA, 2014. 1307 p.

MORAES, Cinthya Rachel Lopes. **Desenvolvimento de um joelho eletrônico para utilização em próteses transfemorais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, p. 135, 2018.

NEUMANN, Donald A. **Kinesiology of the musculoskeletal system**. Second edition. London: Publishing company Elsevier, 2011. 2725 p.

NORMA ASTM E1876-01 “**Standard Test Method for Dynamic Young’s Modulus, Shear Modulus, and Poisson’s Ratio by Impulse Excitation of Vibration**”. United States: ASTM INTERNATIONAL, 2005.

NORMA ASTM F136-08 “**Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications**”. United States: ASTM INTERNATIONAL, 2008.

NORMA ASTM F67-13 “**Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications**”. United States: ASTM INTERNATIONAL, 2017.

OLIVEIRA, Antônio Roberto de. **Corrosão e tratamento de superfície**. Belém: IFPA; Santa Maria: UFSM, 2012. 104p.

OLIVEIRA, Pedro Gabriel Bonella de. **Efeito do nióbio e molibdênio na microestrutura e resistência mecânica de um aço microligado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, p. 79, 2016.

OTTOBOCK. By Ottobock, © 2018. Página inicial. Disponível em: <<https://www.ottobock.com/pt-br/home>>. Acesso em: 13 out. 2020.

PINTO, Gilberto Ribeiro Riguetti. **Caracterização de ligas à base de titânio com adição de Nb, Zr, Pd para finalidades biomédicas**. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Instituto Alberto Luiz Coimbra. Rio de Janeiro, p. 81, 2005.

PIRES, Ana Luiza; BIERHALZ, Andréa C. K; MORAES, Ângela M. Biomateriais: Tipos, aplicações e mercado. **Química Nova**, v.38, n.7, p.957-971, 2015.

PRÓTESE externa de joelho de trava manual SWING PHASE LOCK 2. **MEDICAL**, © 2023. Disponível em: <<https://www.medicalexpo.com/pt/prod/basko-healthcare/product-74840-506586.html>>. Acesso em: 08 jul. 2022.

PRÓTESE para desarticulado de joelho. **ORTOPEDIA**, © 2017. Disponível em: <<https://ortopediabrasil.com.br/product/protese-para-desarticulado-de-joelho/>>. Acesso em 23 jul. 2022.

RIBEIRO, Jean Michael da Silva Tomás Lima. **Caracterização da liga Ti-15Zr visando aplicações biomédicas**. Trabalho de graduação (Engenharia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá, p. 59, 2015.

RIBEIRO, Mara Claudia. Órteses, amputações e próteses para residência em fisioterapia. **Passei direto**, 2018. Disponível em: <<https://www.passeidireto.com/arquivo/77866302/orteses-amputacoes-e-proteses-p-residencia-em-fisioterapia>>. Acesso em: 09 out. 2020.

RIBEIRO, Natacha Lamounier. **Titânio e suas ligas como biomateriais em substituições de tecidos duros**. Trabalho de graduação (Engenharia de Materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica. Minas Gerais, p. 79, 2014.

ROCHA, Thiago Silva. **Desenvolvimento de prótese transfemoral robótica: projeto mecânico e de atuação**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Faculdade de Tecnologia da Universidade. Brasília, p. 80, 2015.

ROJAS, Yuly Andrea Herrera. **Estudo eletroquímico e caracterização das camadas de produtos de corrosão por Co₂ em aços API5L X80 e API 5CT P110**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) – Pontifícia Universidade Católica. Rio de Janeiro, p. 165, 2014.

ROLIM, D. *et al.* Mortalidade depois da amputação. **Angiologia e Cirurgia Vascular**, v. 11, p. 166-170, 2015.

SIEBERT, Amanda Rodrigues Jerônimo. **Caracterização morfológica, estrutural, mecânica e tribológica da liga Ti-6Al-4V produzida por lens e comercial**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Joinville, p. 113, 2017.

SHI, Rongpei. *et al.* Recent Advances in the Design of Novel β -Titanium Alloys Using Integrated Theory, Computer Simulation, and Advanced Characterization. **Advanced Engineering Materials**, v. 23, p. 1438-1656, 2021.

SIENIAWSKI, J. *et al.* Microstructure and Mechanical Properties of High Strength Two-Phase Titanium Alloys. **Titanium Alloys - Advances in Properties Control**. Croatia: InTech, 2013. 69-80 p.

SILVA, Pércles Cabral. **Desenvolvimento da prótese biomecânica de joelho**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Instituto Superior de Engenharia. Lisboa, p. 105, 2009.

SILVA, Viviane Viana. Aplicação de biomateriais em ortopedia e engenharia de tecido ósseo. **Revista Saúde e Meio Ambiente- RESMA**. Três Lagoas, v.5, n.2, p. 14-27, 2017.

SOCIAL, Instituto Nacional do Seguro. **Manual técnico de prescrição de órteses, próteses ortopédicas não implantáveis e meios auxiliares de locomoção – diretrizes para a perícia médica**, Brasília, v. 74, 2017. 76 p.

STOKOSA, J. J. Partes da Prótese. **Manual MSD**, © 2023. Disponível em: <<https://www.msmanuals.com/pt-br/casa/assuntos-especiais/pr%C3%B3tese-de-membros/partes-da-pr%C3%B3tese>>. Acesso em: 14 out. 2020.

SZCZESNY, G. *et al.* A Review on Biomaterials for Orthopaedic Surgery and Traumatology: From Past to Present. **Materials**, v.15, p. 3622, 2022.

TARDELI, J.D.C; BOLFARINI, C; REIS, A.C. Comparative analysis of corrosion resistance between beta titanium and Ti-6Al-4V alloys: A systematic review. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 62, 126618, 2020

TRANSFORMANDO nosso mundo: a agenda 2030 para o desenvolvimento sustentável. **NAÇÕES UNIDAS**, 2015. Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br/91863-agenda-2030-para-o-desenvolvimento-sustentavel>>. Acesso em: 18 jul. 2022.

VALENTE, Catarina Beatriz Mendes. **Estudo do comportamento mecânico de uma liga de titânio-tândalo, Ti10Ta, produzida por LASER Cladding**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Ciências e Tecnologia. Lisboa p. 133, 2017.

VIEGAS, José António Luz. **Estudo biomecânico na marcha de indivíduos amputados do membro inferior**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica) – Faculdade de Engenharia. Porto, p. 123, 2017.

VOCÊ sabe classificar um Mecanismo de Desgaste? **RIJEZA**, © 2003. Disponível em: <<https://rijeza.com.br/blog/voce-sabe-classificar-um-mecanismos-de-desgaste/>>. Acesso em: 01 mar. 2023.

VOORT, G.F.V. **Metallography and microstructures**. Ninth edition. Ohio: ASM International, 2004. 1184 p.

XAVIER, Caio Castanho. **Estudo de tratamentos térmicos da liga Ti-15Zr-xMo**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista. Bauru, p. 105, 2016.

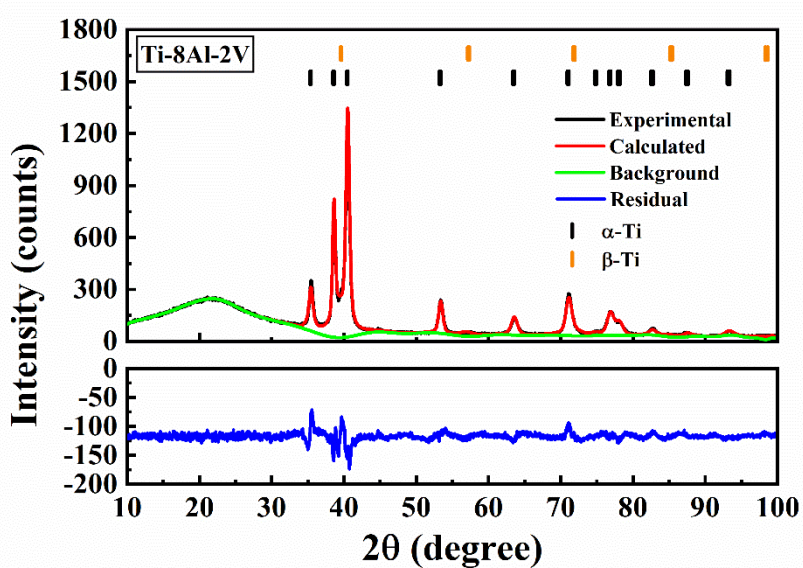
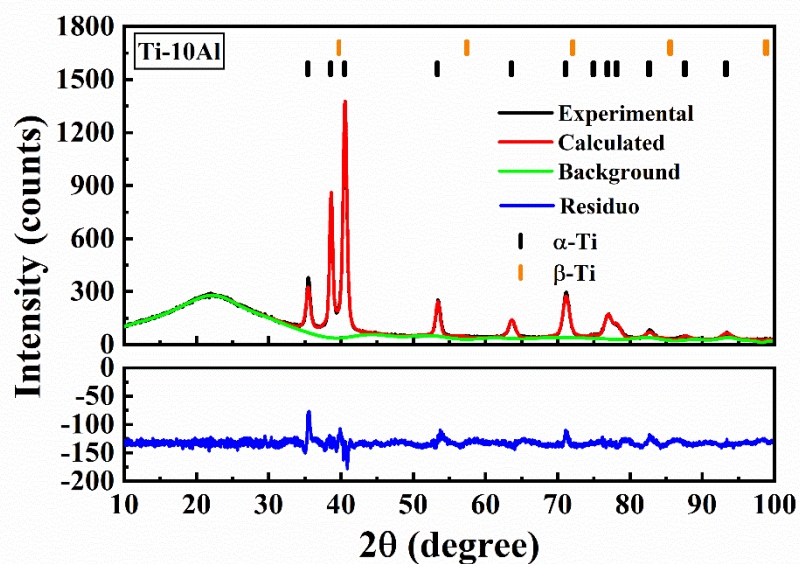
XAVIER, C.C. *et al.* Low temperature heat treatments on Ti-15Zr-xMo alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 727, p. 246-253, 2017.

APÊNDICE

Abaixo é mostrado os detalhes do refinamento de Rietveld publicados como material suplementar (supplementary material) 1 do artigo.

Table S1-1 – Merit parameters.

Sample	χ^2	Rwp (%)	Rp (%)	RF ² (%)
Ti-10Al	2.191	4.18	2.99	2.43
Ti-8Al-2V	2.741	4.85	3.80	3.61
Ti-6Al-4V	2.810	5.07	3.72	3.23



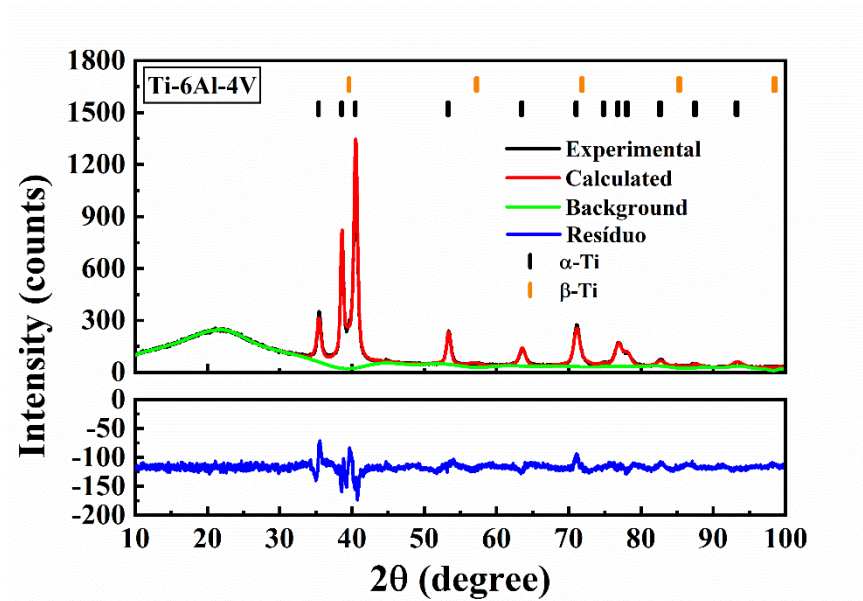
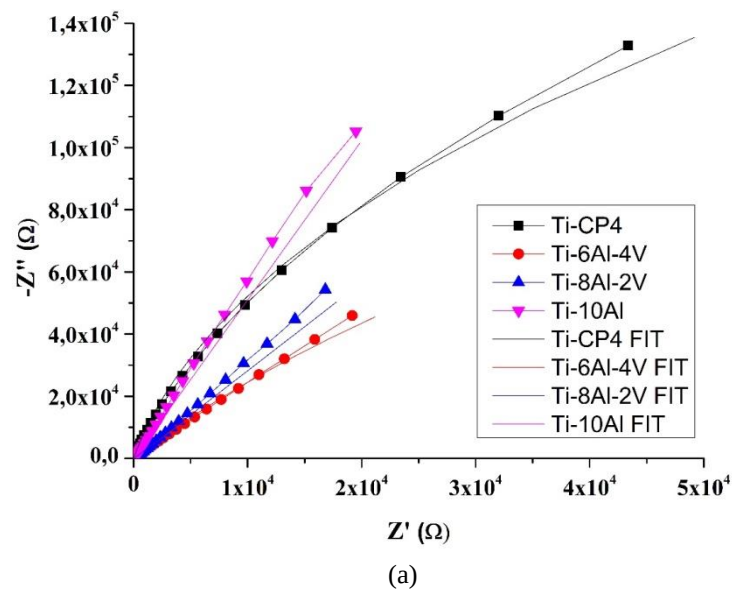
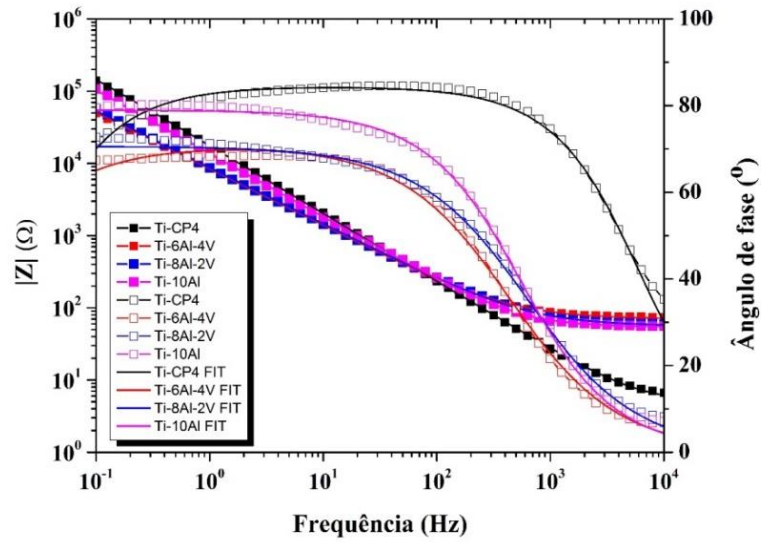


Figure S1-1 – Refinement plots.

Neste ponto é mostrado os detalhes da técnica de impedância realizada juntamente com a corrosão, publicados como material suplementar 2 do artigo.





(b)

Fig. S2-1 – EIS fitting plots of the samples: (a) Nyquist and (b) Bode curves.

Table S2-1 - Equivalent electric circuits.

Ti-Cp4	
Ti-6Al-4V	
Ti-8Al-2V	
Ti-10Al	

Table S2-2 - EIS fitted parameters from the equivalent electric circuit.

	CP-Ti	Ti-10Al	Ti-8Al-2V	Ti-6Al-4V
R_s (Ω)	5.05	53.95	55.77	69.71
R_p (Ω)	5.76×10^5	1.10×10^{12}	1.10×10^{12}	4.56×10^5
CPE (C)	1.01×10^{-5}	1.46×10^{-5}	2.70×10^{-5}	2.76×10^{-5}
A	0.94	0.88	0.78	0.79
χ^2	0.05	0.04	0.03	0.03

Symbols caption:

R_s: Solution Resistance [Ω]

R_p: Polarization Resistance [Ω]

CPE: Constant Phase Elements (Q)

α : Charge transfer coefficient (used to define kinetics of electrochemical reaction)

χ^2 : Chi-square value (for better the fitting, it should remain closer to zero)

Licensee:	Springer Nature Limited	(the 'Licensee')
Journal Name:	Scientific Reports	(the 'Journal')
Manuscript Number:	7a0f504d-256d-49b2-a3b3-a40774fa4ea1	
Proposed Title of Article:	Development of Ti-Al-V alloys for usage as single-axis knee prostheses: evaluation of mechanical, corrosion, and tribocorrosion behaviors	(the 'Article')
Author(s) [Please list all named Authors]:	B. O. Pinto, J. E. Torrento, C. R. Grandini, E. L. Galindo, C. A. F. Pintão, A. A. Santos, P. N. Lisboa-Filho, F. M. L. Pontes, D. R. N. Correa	(the 'Author')
Corresponding Author Name:	Diego R. N. Correa	

Licence Applicable to the Article:

Creative Commons licence CC BY: This licence allows readers to copy, distribute and transmit the Article as long as it is attributed back to the author. Readers are permitted to alter, transform or build upon the Article, and to use the Article for commercial purposes. Please read the full licence for further details at - <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Subject to editorial acceptance of the Article, it will be published under the Creative Commons licence shown above.

1 Grant of Rights

- a) For good and valuable consideration, the Author hereby grants to the Licensee the perpetual, non-exclusive, irrevocable, world-wide, assignable, sublicensable and unlimited right to: publish, reproduce, copy, distribute, communicate, display publicly, sell, rent and/or otherwise make available the article identified above, including any supplementary information and graphic elements therein (e.g. illustrations, charts, moving images) (the "Article") in any language, in any versions or editions in any and all forms and/or media of expression (including without limitation in connection with any and all end-user devices), whether now known or developed in the future. Without limitation, the above grant includes: (i) the right to edit, alter, adapt, adjust and prepare derivative works; (ii) all commercial use, advertising, and marketing rights, including without limitation graphic elements on the cover of the journal and in relation to social media; (iii) rights for any training, educational and/or instructional purposes; (iv) the right to add and/or remove links or combinations with other media/works; and (v) the right to create, use and/or license and/or sublicense content data or metadata of any kind in relation to the Article (including abstracts and summaries) without restriction. The above rights are granted in relation to the Article as a whole or any part and with or in relation to any other works.
- b) Without limiting the rights granted above, Licensee is granted the rights to use the Article for the purposes of analysis, testing, and development of publishing- and research-related workflows, systems, products, projects, and services; to confidentially share the Article with select third parties to do the same; and to retain and store the Article and any associated correspondence/files/forms to maintain the historical record, and to facilitate research integrity investigations. The grant of rights set forth in this clause (b) is irrevocable.
- c) The Licensee will have the right, but not the obligation, to exercise any or all of the rights granted herein. If the Licensee elects not to publish the Article for any reason, all publishing rights under this Agreement as set forth in clause 1.a) above will revert to the Author.

2 Copyright

Ownership of copyright in the Article will be vested in the name of the Author. When reproducing the Article or extracts from it, the Author will acknowledge and reference first publication in the Journal.

3 Use of Article Versions

- a) For purposes of this Agreement: (i) references to the "Article" include all versions of the Article; (ii) "Submitted Manuscript" means the version of the Article as first submitted by the Author; (iii) "Accepted Manuscript" means the version of the Article accepted for publication, but prior to copy-editing and typesetting; and (iv) "Version of Record" means the version of the Article published by the Licensee, after copy-editing and typesetting. Rights to all versions of the Manuscript are granted on a non-exclusive basis.

- b) The Author may make the Submitted Manuscript available at any time and under any terms (including, but not limited to, under a CC BY licence), at the Author's discretion. Once the Article has been published, the Author will include an acknowledgement and provide a link to the Version of Record on the publisher's website: "This preprint has not undergone peer review (when applicable) or any post-submission improvements or corrections. The Version of Record of this article is published in [insert journal title], and is available online at [https://doi.org/\[insert DOI\]](https://doi.org/[insert DOI])".
- c) Immediately after acceptance the Author may deposit the Accepted Manuscript to any location, and under any terms (including, but not limited to, under a CC BY licence), provided it is not made publicly available until after publication. The Author will include an acknowledgement in the Accepted Manuscript, together with a link to the Version of Record on the publisher's website: "This version of the article has been accepted for publication, after peer review (when applicable) but is not the Version of Record and does not reflect post-acceptance improvements, or any corrections. The Version of Record is available online at: [http://dx.doi.org/\[insert DOI\]](http://dx.doi.org/[insert DOI])".

4 Warranties & Representations

Author warrants and represents that:

- a)
 - i. the Author is the sole copyright owner or has been authorised by any additional copyright owner(s) to grant the rights defined in clause 1,
 - ii. the Article does not infringe any intellectual property rights (including without limitation copyright, database rights or trade mark rights) or other third party rights and no licence from or payments to a third party are required to publish the Article,
 - iii. the Article has not been previously published, nor has the Author committed to licensing any version of the Article under a licence inconsistent with the terms of this Agreement,
 - iv. if the Article contains materials from other sources (e.g. illustrations, tables, text quotations), Author has obtained written permissions to the extent necessary from the copyright holder(s), to license to the Licensee the same rights as set out in clause 1 and has cited any such materials correctly;
- b) all of the facts contained in the Article are according to the current body of research true and accurate;
- c) nothing in the Article is obscene, defamatory, violates any right of privacy or publicity, infringes any other human, personal or other rights of any person or entity or is otherwise unlawful and that informed consent to publish has been obtained for any research participants;
- d) nothing in the Article infringes any duty of confidentiality owed to any third party or violates any contract, express or implied, of the Author;
- e) all institutional, governmental, and/or other approvals which may be required in connection with the research reflected in the Article have been obtained and continue in effect;
- f) all statements and declarations made by the Author in connection with the Article are true and correct; and
- g) the signatory who has signed this agreement has full right, power and authority to enter into this agreement on behalf of all of the Authors.

5 Cooperation

- a) The Author will cooperate fully with the Licensee in relation to any legal action that might arise from the publication of the Article, and the Author will give the Licensee access at reasonable times to any relevant accounts, documents and records within the power or control of the Author. The Author agrees that any Licensee affiliate through which the Licensee exercises any rights or performs any obligations under this Agreement is intended to have the benefit of and will have the right to enforce the terms of this Agreement.
- b) Author authorises the Licensee to take such steps as it considers necessary at its own expense in the Author's name(s) and on their behalf if the Licensee believes that a third party is infringing or is likely to infringe copyright in the Article including but not limited to initiating legal proceedings.

6 Author List

Changes of authorship, including, but not limited to, changes in the corresponding author or the sequence of authors, are not permitted after acceptance of a manuscript.

7 Post Publication Actions

The Author agrees that the Licensee may remove or retract the Article or publish a correction or other notice in relation to the Article if the Licensee determines that such actions are appropriate from an editorial, research integrity, or legal perspective.

8 Controlling Terms

The terms of this Agreement will supersede any other inconsistent terms that the Author or any third party may assert apply to any version of the Article.

9 Governing Law

This Agreement will be governed by, and construed in accordance with, the laws of England and Wales. The courts of London, UK will have exclusive jurisdiction.

Signed for and on behalf of the Author(s)
Corresponding Author: Diego R. N. Correa
Email: diego.correa@unesp.br
IP Address: 189.7.71.89

Time Stamp: 2023-03-14 05:35:15